

JAN 10 1935

Band 225

Heft 3

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, W. EITEL - Berlin - Dahlem, FRANZ FISCHER - Mülheim - Ruhr, W. GEILMANN - Hannover, J. A. HEDVALL - Göteborg, G. VON HEVESY-Kopenhagen, K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, G. JANDER-Greifswald, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC - Wien, W. KLEMM-Danzig, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. und W. NODDACK-Freiburg i. Br., FR. PANETH-London, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK - Marburg (Lahn), R. SCHWARZ-Königsberg, A. SIEVERTS - Jena, A. STOCK - Karlsruhe i. B., A. THIEL - Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Rostock, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG - Göttingen, E. WEDEKIND - Hann.-Münden und Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Ausgegeben am 10. Dezember 1935

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt
Seite

W. LEITGEBEL und K. BOCKEMÜHL-Berlin: Beitrag zur Kenntnis des Einflusses von Kieselsäure auf das magnetische Verhalten von dissoziierten Mischungen mit Eisenoxyd. Mit 2 Figuren im Text. (22. Oktober 1935.)	209
H. BRINTZINGER und A. SCHALL-Jena: Die Bestimmung der Gewichte organischer Farbstoffionen mit Hilfe der Dialysenmethode. Mit einer Figur im Text. (8. Oktober 1935.)	213
H. BRINTZINGER und H. OSSWALD-Jena: Die komplexen Ionen der beiden Blutlaugensalze sowie der Prussi- und Prussoverbindungen. (8. Oktober 1935.)	217
H. BRINTZINGER-Jena: Zur Frage der Ionenhydratation und der Aquokomplexe. (21. Oktober 1935.)	221
ALFRED STOCK, WALTHER SÜTTERLIN und FRITZ KURZEN-Karlsruhe: Borwasserstoffe. XX. Mitteilung. Diborankalium $K_2(B_2H_6)$. Mit 2 Figuren im Text. (12. Oktober 1935.)	225
ALFRED STOCK, FRITZ KURZEN und HANS LAUDENKLOS-Karlsruhe: Borwasserstoffe. XXI. Mitteilung. Zur Kenntnis der Kaliumverbindungen des B_4H_{10} und des B_5H_9 . (12. Oktober 1935.)	243
ERICH SCHWARZ v. BERGKAMPF-Karlsruhe: Röntgenuntersuchung des Diborankaliums und seiner Hydrolysenprodukte, besonders des Dioxidiborankaliums. Mit 8 Figuren im Text. (12. Oktober 1935.)	254
LI KLEMM und WILHELM KLEMM-Danzig-Langfuhr: Magnetochemische Untersuchungen. XVIII. $K_2(B_2H_6)$ und $K_2(B_2H_4(OH)_2)$. (12. Okt. 1935.)	258
EGON WIBERG-Karlsruhe: Die Konstitution des Diborans. Mit 2 Figuren im Text. (12. Oktober 1935.)	262
EGON WIBERG und ULRICH HEUBAUM-Karlsruhe: Über die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Borfluorid. (2. Mitteilung zur Frage der Existenz von Borhalogenid-Additionsverbindungen anomaler Zusammensetzung. Mit einer Figur im Text. (15. Oktober 1935.)	270
WILHELM KLEMM und HEINRICH SODOMANN-Danzig-Langfuhr: Magnetochemische Untersuchungen. XIX. Das magnetische Verhalten der Kaliumpolyoxyde und -polysulfide. Mit einer Figur im Text. (2. November 1935.)	273
LAIRD NEWELL, NATHAN R. PIKE und JOSEPH B. FICKLEN-Hartford Conn. (U. S. A.): Kritische Studien über organische Verbindungen als analytische Reagenzien. IV. Para-Nitrobenzol-azo-Resorcin als Reagens für Magnesium. (5. November 1935.)	281
R. NACKEN und R. MOSEBACH-Frankfurt a. M.: Untersuchungen am System $CaO-SiO_2-H_2O$. II. (5. November 1935.)	285
R. NACKEN und R. MOSEBACH-Frankfurt a. M.: Untersuchungen am System $CaO-Al_2O_3-H_2O$. Mit einer Figur im Text. (5. November 1935.)	289
FRANZ JIRSA-Roudnice a. d. Elbe (ČSR): Reaktionen zwischen wäßrigen Lösungen von Silbernitrat, Bleinitrat und Kaliumpermanganat. (10. Oktober 1935.)	302

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 225, Heft 3

10. Dezember 1935

Beitrag zur Kenntnis des Einflusses von Kieselsäure auf das magnetische Verhalten von dissoziierten Mischungen mit Eisenoxyd

Von W. LEITGEBEL und K. BOCKEMÜHL

Mit 2 Figuren im Text

In einer Arbeit von J. WHITE, R. GRAHAM und R. HAY¹⁾ wurde kürzlich darüber berichtet, wie die Dissoziation bei isothermer Behandlung von Fe_2O_3 vor sich geht. Es wurde festgestellt, daß im System Fe_2O_3 – Fe_3O_4 über ein großes Konzentrationsbereich, dessen Ausmaß jedoch temperatur-

abhängig ist, der O_2 -Druck konstant blieb, was bei Anwendung der Phasenregel auf ein heterogenes Gebiet, d. i. ein solches mit zwei bei konstanter Temperatur gleichbleibenden festen Lösungen, hindeutet. In Fig. 1 ist aus dieser Arbeit eine Dissoziationsisotherme für 1345° eingetragen. Sie zeigt, daß im Bereich der ab-

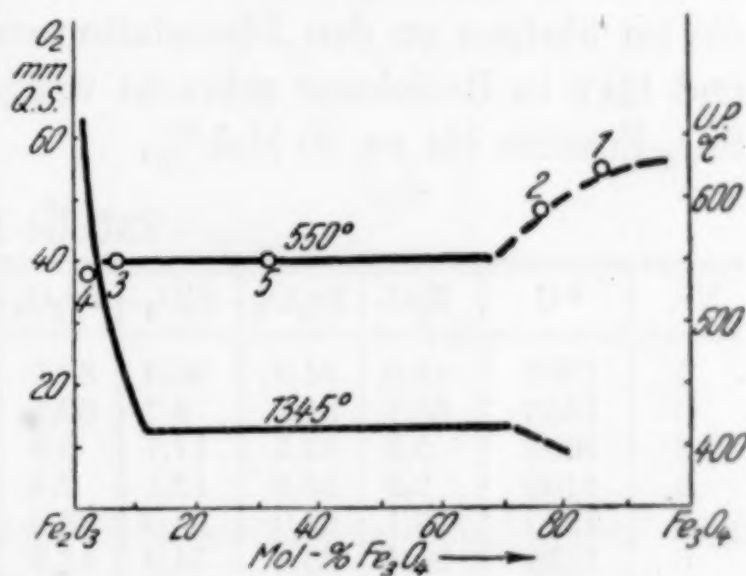


Fig. 1

fallenden Äste, also von 0 bis etwa 12 und von etwa 70 bis 100 Mol-% Fe_3O_4 , feste Lösungen vorhanden sind im Gegensatz zum mittleren Konzentrationsgebiet, in welchem die beiden Mischkristallphasen, bestehend aus Fe_2O_3 mit $\sim 12\%$ Fe_3O_4 und Fe_3O_4 mit $\sim 30\%$ Fe_2O_3 , miteinander im Gleichgewicht stehen.

Sind diese Untersuchungsergebnisse und deren Folgerungen richtig, dann muß sich im magnetischen Verhalten der Fe_2O_3 – Fe_3O_4 -Produkte eine ähnliche Gesetzmäßigkeit zeigen, wie bei den Dissoziationsisothermen, da erfahrungsgemäß sich bei Mischkristallbildung

¹⁾ Frühjahrshauptversammlung d. Iron u. Steel Inst. London, 1935.

der Magnetismus entlang einer Kurve verändert, während er bei Vorliegen eines im Gleichgewicht miteinander befindlichen heterogenen Gemenges von Mischkristallen über das ganze heterogene Bereich linear sich ändert oder konstant bleibt, wenn die beiden gesättigten Mischkristalle sich magnetisch nicht von diesem stark unterscheiden. Genaue Messungen liegen im binären System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe}_3\text{O}_4$ noch nicht vor. Für ziemlich reinen Magnetit fanden J. KLEFFNER und E. J. KOHLMAYER¹⁾ einen Umwandlungspunkt von etwa 610°.

In der erwähnten Arbeit von KLEFFNER und KOHLMAYER wurde jedoch außerdem festgestellt, daß eine Zumischung von Kieselsäure auf die Dissoziation von Eisenoxyd (unterhalb 1375°) keinen bemerkenswerten Einfluß ausübt, daß also keine Veränderung der Komponenten, z. B. durch Bildung neuer Verbindungen oder durch Aufnahme von Kieselsäure in die Eisenoxydmischkristalle, eintritt. Es ist hiernach anzunehmen, daß auch die magnetischen Eigenschaften durch Zusatz von Kieselsäure nicht oder nur wenig verändert werden. Bei den Versuchen von KLEFFNER und KOHLMAYER, die im übrigen zu den Dissoziationsendwerten von WHITE, GRAHAM und HAY in Beziehung gebracht werden können, handelt es sich um SiO_2 -Zusätze bis zu 50 Mol-%.

Tabelle 1

Nr.	° C	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	Fe_3O_4	Fe_2O_3	SiO_2	$\text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{Fe}_2\text{O}_3$	U.P.
1	1560	46,0	54,0	00,0	83,5	16,6	00,0	84 : 16	625
2	1555	38,7	51,5	9,7	63,6	20,6	15,9	76 ²⁾ : 24	590
3	1000	5,2	83,1	11,7	5,3	82,2	12,5	7 : 93	550
4	1100	2,3	85,5	12,1	2,4	85,2	12,4	3 : 97	540
5	1300	18,1	59,0	23,0	23,0	48,6	28,4	32 : 68	550
6	1530	30,4	35,7	34,0	43,3	7,7	49,0	85 : 15	550
7	1350	15,5	48,0	36,4	18,2	38,8	43,0	33 : 67	555
8	1300	13,9	48,7	37,4	15,0	42,0	43,0	26 : 74	555
9	1175	9,7	52,3	38,0	11,0	47,0	42,0	18 : 82	490
10	1300	11,0	49,5	39,8	12,2	43,5	44,4	21 : 79	450
11	1250	7,0	52,4	40,8	7,5	49,0	43,5	13 : 87	420

Nach den beiden erwähnten Ergebnissen sollen einige weitere Untersuchungen an dissoziierten Mischungen aus $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ mitgeteilt werden. In Tabelle 1 sind die analysierten Endprodukte in Mol-% von auf verschiedene Temperaturen erhitzten $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ -Mischungen angegeben, und zwar einmal der analytisch festgestellte

¹⁾ J. KLEFFNER u. E. J. KOHLMAYER, Metall u. Erz **29** (1932), 191.

²⁾ Bei diesem Wert ist zu berücksichtigen, daß ein Schmelzen der Probe eingetreten ist. In einem solchen Falle findet nach J. KLEFFNER u. E. J. KOHLMAYER¹⁾ eine Abbindung eines Teiles des Fe_2O_3 mit SiO_2 zu $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ statt.

FeO-SiO₂-Gehalt (Rest Fe₂O₃), ferner der hieraus errechnete Fe₃O₄-Gehalt (Rest Fe₂O₃ und SiO₂) und schließlich das auf 100 bezogene Verhältnis von Fe₂O₃:Fe₃O₄ in den erhaltenen Produkten. In der letzten Spalte ist die Temperatur des Aufhörens des Magnetismus eingetragen; die Genauigkeit dürfte etwa $\pm 10^\circ$ betragen.

In Fig. 2 sind die Zusammensetzungen in ein Dreistoffschaubild eingetragen. Es lagen noch nicht genügend Erfahrungen vor, um Endprodukte von gewünschter Zusammensetzung zu erhalten. Daher sind die Ergebnisse im Diagramm ziemlich ungünstig verteilt. Wenn es auch erwünscht wäre, einige weitere Ergebnisse in dem durch die Kurven eingefassten Bereich zu haben, so läßt sich doch

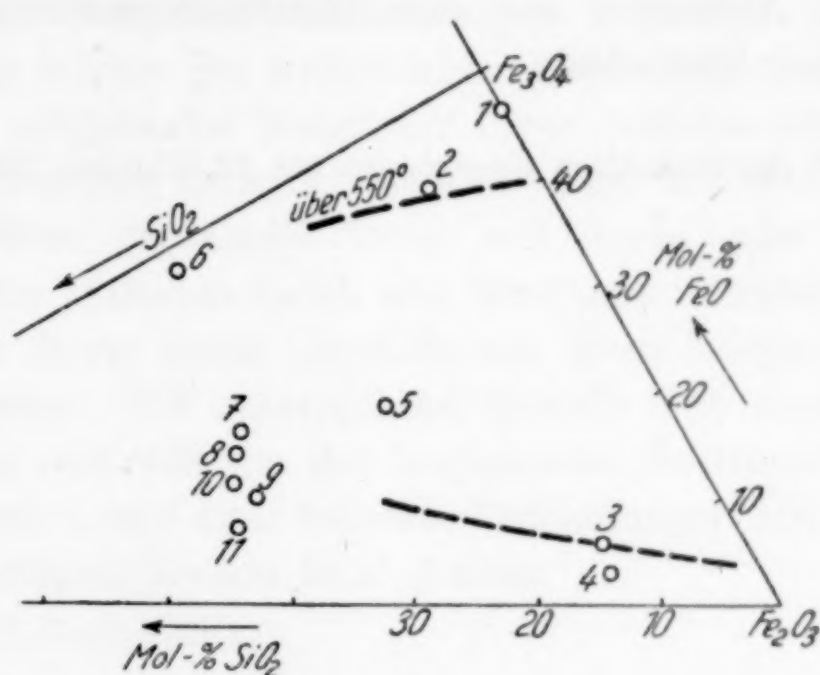


Fig. 2

aussagen, daß die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß das magnetische Verhalten der Eisenoxydgemische durch SiO₂-Zusatz zunächst verhältnismäßig wenig beeinflusst wird, wie dies auch bei den Dissoziationsversuchen in der Arbeit von KLEFFNER und KOHLMEYER bei den nichtgeschmolzenen Proben der Fall war. Man kann daher, ohne große Fehler zu machen, die Ergebnisse der Versuche 1 bis 5 unter Ausschaltung des SiO₂-Zusatzes in einem Diagramm vereinigt, vgl. Fig. 1, oberer Kurvenzug, eintragen. Die Ähnlichkeit der beiden Kurvenzüge für die isotherme Dissoziation und für den Magnetismus fällt auf und ist zu erwarten, wenn die eingangs erwähnten Untersuchungen und diejenigen von KLEFFNER und KOHLMEYER richtig ausgewertet sind. Leider lassen sich die magnetischen Messungen von KLEFFNER und KOHLMEYER nur für das Fe₃O₄-reiche Gebiet mit den vorliegenden Ergebnissen in Einklang bringen, so

daß auch aus diesem Grunde weitere aufklärende Versuche über das magnetische Verhalten der dissoziierten Eisenoxyde erforderlich sind.

Es sei bemerkt, daß die Übereinstimmung der Knicke bei 70% Fe_3O_4 bei den beiden Kurvenzügen zufällig ist, da sich die Zustandsverhältnisse der einander gegenübergestellten Untersuchungsergebnisse nicht entsprechen. Der wesentliche Vergleichspunkt wird lediglich im horizontalen Verlauf der beiden Kurven im mittleren Mischungsbereich gesehen, aus welchem die Existenz eines heterogenen Gebietes gefolgert wird.

Berlin, Mitteilung aus dem Metallhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Oktober 1935

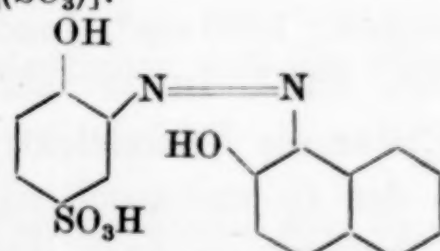
Die Bestimmung der Gewichte organischer Farbstoffionen mit Hilfe der Dialysenmethode

Von H. BRINTZINGER und A. SCHALL

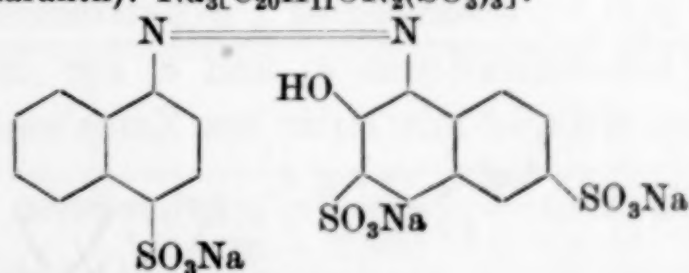
Mit einer Figur im Text

Für die Bestimmung der Gewichte der komplexen anorganischen Ionen hat sich die Dialysenmethode als sehr brauchbar erwiesen und wir haben durch eine große Zahl von Untersuchungen die Zusammensetzung zahlreicher solcher in Wasser gelöster Ionen bestimmen und zugleich neue komplexe Verbindungen entdecken können. Die Untersuchung solcher im wesentlichen gleichartig, und zwar kugelsymmetrisch aufgebauter komplexer Ionen erschien schon von vornherein aussichtsreich, dagegen war nicht ohne weiteres zu übersehen, wie sich größere organische Ionen mit ihrem ganz andersartigen Aufbau bei der Diffusion durch eine Membran verhalten und ob sich die Gewichte dieser Ionen ebenfalls aus ihren Dialysenkoeffizienten errechnen lassen. Wir untersuchten deshalb eine Anzahl derartiger Verbindungen und wählten der bequemer Bestimmbarkeit wegen hierfür Farbsalze, und zwar folgende Verbindungen mit farbigem ein- oder mehrwertigem Kation bzw. Anion:

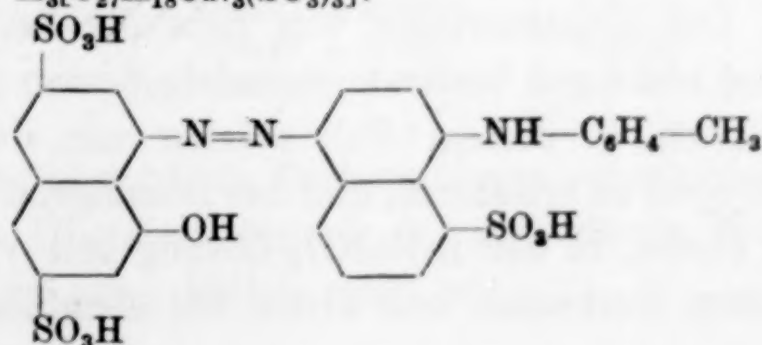
Kupferrot: $\text{H}[\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2(\text{SO}_3)]:$

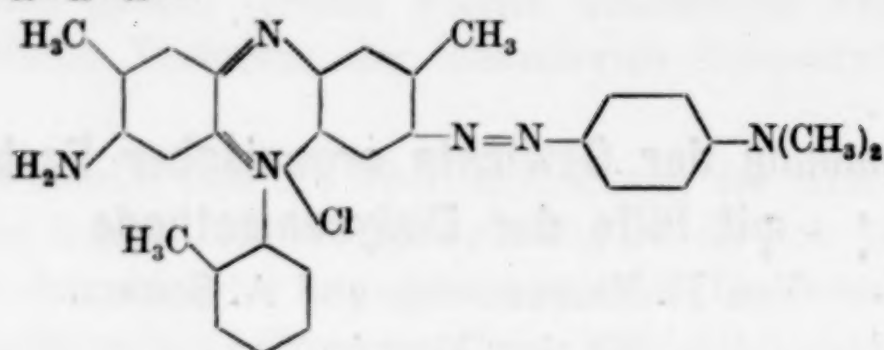
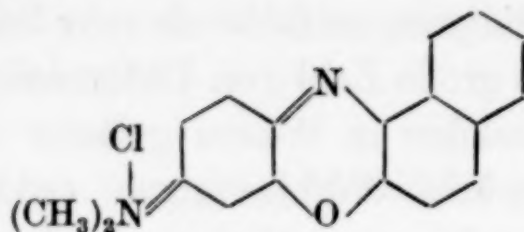
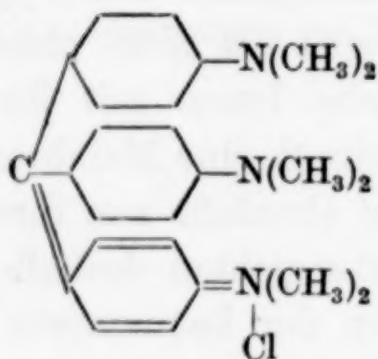


Echtrot N. S. (Amaranth): $\text{Na}_3[\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{ON}_2(\text{SO}_3)_3]:$



Sulfonsäureblau: $\text{H}_3[\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{ON}_3(\text{SO}_3)_3]:$



Diazingrün: $[C_{29}H_{29}N_6]Cl$:Meldolablauf: $[C_{18}H_{15}ON_2]Cl$:Kristallviolett: $[C_{25}H_{30}N_3]Cl$:

Die Versuchsbedingungen waren folgende: Membran: Kuprophan (Qualität 15), spezifische Oberfläche: 1, Dialysatorinhalt: 10 cm³, Volumen der Außenflüssigkeit: 1000 cm³, Innen- und Außenflüssigkeit gerührt, Temperatur: 18°C, Innen- und Außenflüssigkeit in bezug auf Natriumnitrat, das als Fremdelektrolyt zugesetzt wurde, 1 normal, Konzentration der zu untersuchenden Lösungen an den Farbsalzen: 0,001 bis 0,01 molar, je nach der Farbintensität. Als Bezugssion diene $S_2O_3^{2-}$, ebenfalls in 1 n-Natriumnitratlösung. Die Bestimmung der Konzentrationen c_0 und c_t der Innenlösungen an den farbigen Ionen erfolgte mit Hilfe des ZEISS'schen Stufenphotometers. Die nach $\lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \cdot \log e}$ gefundenen Dialysenkoeffizienten zeigten keinen Gang, die farbigen Ionen lagen also praktisch einheitlich vor. Die Konzentration von Kristallviolett ließ sich im Stufenphotometer nicht gut bestimmen, infolgedessen schwanken die Dialysenkoeffizienten in diesem Fall stärker um den Mittelwert. Als auffallend ist noch zu erwähnen, daß das Diazingrün sich in Wasser mit blaugrüner Farbe, in der n-NaNO₃-Lösung mit violetter Farbe löst. Einige andere Farbsalze, von denen wir ebenfalls das Gewicht

der farbigen Ionen bestimmen wollten, konnten nicht untersucht werden, da sie durch das Natriumnitrat ausgesalzen wurden.

Für die Untersuchung so kleiner Flüssigkeitsmengen wurde eine besondere Apparatur benützt, die im Prinzip unserer sonst gebrauchten Apparatur entspricht, bei der aber das Thermostatenwasser nicht zugleich als Außenflüssigkeit dient, sondern bei der die Außenflüssigkeit sich in einem etwa 1,5 Literglas befindet, das in das Thermostatenwasser eintaucht. Außenflüssigkeit und Dialysatorinhalt sind nach außen völlig abgeschlossen. Die Apparatur ist in Fig. 1 schematisch wiedergegeben.

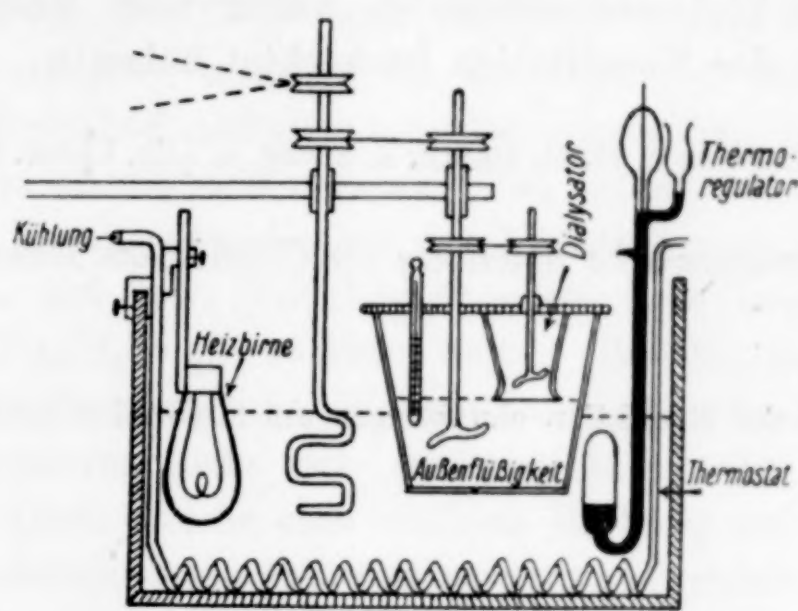


Fig. 1. Dialysator zur Messung des Dialysenkoeffizienten mit kleinen Flüssigkeitsmengen

Die für die Farbstoffionen und das Bezugsion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ erhaltenen Dialysenkoeffizienten, sowie die nach $M_x = \frac{(\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3})^2}{(\lambda_x)^2} M_{\text{S}_2\text{O}_3}$ berechneten Gewichte der Farbstoffionen sind in die Tabelle 1 eingetragen.

Tabelle 1

Farbstoff	λ_x	$\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3}$	Ionengewicht	
			gef.	ber.
Kupferrot	$0,4929 \pm 0,0008$	0,8685	348	343
Echtrot N.S.	$0,4230 \pm 0,0024$	0,9187	529	535
Sulfonsäureblau	$0,3273 \pm 0,0033$	0,7855	646	640
Diazingrün	$0,4517 \pm 0,0029$	0,9178	463	461
Meldolablau	$0,6247 \pm 0,0037$	0,9725	272	275
Kristallviolett	$0,4991 \pm 0,0087$	0,9004	365	372

Wir haben absichtlich Farbstoffe aus verschiedenen Klassen angewandt. Die Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den berechneten ist in allen Fällen recht gut.

Die größeren organischen Ionen verhalten sich bei der Dialyse also wie die komplexen Ionen mit dreiwertigem Zentralion, d. h. man findet mit Hilfe des Dialysenkoeffizienten genau das berechnete Ionengewicht. Die untersuchten Ionen haben demnach Wasser nicht komplex gebunden, wie wir dies an manchen komplexen Ionen, insbesondere solchen mit zweiwertigen Zentralionen feststellen können.

Bei ionogenen organischen Stoffen ist die Konstitution anscheinend ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit der Diffusion durch die Membran, also auf die Größe des Dialysenkoeffizienten, während wir bei molekular gelösten organischen Stoffen eine starke Abhängigkeit des Dialysenkoeffizienten außer vom Molekulargewicht auch noch von der Konstitution beobachtet haben¹⁾.

¹⁾ H. BRINTZINGER u. H. G. BEIER, Z. anorg. u. allg. Chem. **224** (1935), 325.

Jena, *Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Oktober 1935.

Die komplexen Ionen der beiden Blutlaugensalze sowie der Prussi- und Prussoverbindungen

Von H. BRINTZINGER und H. OSSWALD

Bei der Untersuchung der komplexen Cyanide¹⁾ haben wir die Ionengewichte von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ und $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ diesen Formulierungen entsprechend erhalten, während die für $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ gefundenen Gewichte auffallenderweise wesentlich größer als den Formeln entsprechend sich ergaben. Die erhaltenen Ionengewichte 429 bzw. 438 lassen entweder auf das Vorhandensein dimerer Ionen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2^{8-} = 424$ bzw. $[\text{Co}(\text{CN})_6]_2^{8-} = 430$ oder komplexer Aquoionen $[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4-} = 428$ bzw. $[\text{Co}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4-} = 431$ schließen. Die Bindung von Wasser durch die Cyanoferroat- und Cyanokobaltoationen ließe sich erklären durch die hohe Ladung dieser Ionen, durch welche eine stärkere Wirkung auf die umgebenden Wassermoleküle ausgeübt werden kann als durch die geringere Ladung der Cyanoferriat- und Cyanokobaltationen.

Eine Entscheidung darüber, welche der beiden Formulierungsmöglichkeiten die richtige ist, läßt sich auf zweierlei Weise herbeiführen. Einmal dadurch, daß man eine Cyanogruppe im Cyanoferroat durch einen anderen Liganden ersetzt, daß man also die Ionengewichte der verschiedenen Prussoverbindungen bestimmt und aus diesen Rückschlüsse auf das Cyanoferroat- bzw. das Cyanokobaltoation zieht. Denn es war anzunehmen, daß, falls die hohen Ionengewichte durch das Vorhandensein von Aquokomplexen bedingt sind, beim Ersatz einer Cyanogruppe durch einen anderen elektrisch neutralen oder negativ geladenen Liganden sich auch die Zahl der komplex gebundenen Wassermoleküle ändern würde, so daß man auch andere Ionengewichte erwarten konnte als gerade solche, die zugleich auf ein dimeres Ion hindeuten.

Auf die andere Möglichkeit der Entscheidung zwischen den beiden Formulierungen wies C. WAGNER, Darmstadt²⁾ im Anschluß an einen im Juni 1935 von dem einen von uns (B.) im Chemischen In-

¹⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 177.

²⁾ C. WAGNER, Diskussionsbemerkung sowie spätere briefliche Mitteilung.

stitut der Technischen Hochschule Darmstadt gehaltenen Vortrag hin. Das Redoxpotential zwischen Ferricyanid- und Ferrocyanidion errechnet sich nämlich verschieden, je nachdem welche Redoxgleichgewichtsformulierung man für das Einsetzen in die NERNST'sche Gleichung wählt. Bei Anwendung der üblichen Formulierung: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ lautet die NERNST'sche Formel:

$$E = E_0 + 0,058 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}, \quad (1)$$

während bei Annahme eines dimeren Ferrocyanidions das Redoxgleichgewicht zu formulieren wäre $2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 2e^- = [\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}]^{8-}$ und die NERNST'sche Formel infolgedessen würde:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{2} \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]^2}{[\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}]^{8-}}. \quad (2)$$

Für je eine Zehnerpotenzänderung der Cyanoferriat-Ionenkonzentration würde sich nach beiden Formulierungen das Potential um 0,058 Volt verschieben, während für eine Zehnerpotenzänderung der Konzentration an Cyanoferroation nach Gleichung (1) eine Potentialänderung um 0,058 Volt, nach Gleichung (2) um 0,029 Volt eintreten müßte.

Die von G. A. LINHART¹⁾ an der Ferro-Ferricyanidelektrode bei Gegenwart eines Kaliumchloridüberschusses durchgeführten Potentialmessungen entscheiden für Gleichung (1).

Das Cyanoferroation wäre demnach als $[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4-}$ zu formulieren.

Aus der vergleichenden Bestimmung der Ionengewichte der Prussi- und Prussoverbindungen ergab sich ebenfalls der Hinweis, daß keine dimeren Ionen vorliegen, sondern komplexe Aquoionen. Wie wir erwartet hatten, wurden die Gewichte der Prussiionen, also der Ionen mit dreiwertigem Eisen als Zentralion, der üblichen Formulierung entsprechend gefunden, die Gewichte der Prussoionen, der Ionen mit zweiwertigem Eisen als Zentralion dagegen wieder wesentlich höher als es der üblichen Formulierung entsprechen würde. In einem Falle, beim Prussonitrition $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$, ergibt sich allerdings wiederum ein Gewicht, das sowohl auf ein dimeres Ion wie auf ein komplexes Aquoion mit 12 Molekülen Wasser hinweist. Bei den übrigen Prussoionen ist dieser Zweifelfall aber nicht vorhanden, denn

¹⁾ G. A. LINHART, Journ. Am. chem. Soc. **39** (1917), 615.

es wurden Ionengewichte gefunden, die von den den dimeren Ionen zukommenden Werten völlig abweichen, aber auf das Vorhandensein von Aquoionen mit 8 bzw. 16 bzw. 18 Molekülen Wasser schließen lassen.

Untersucht wurden folgende Prussiverbindungen: Nitroprussid-Natrium $\text{Na}_2\left[\text{Fe}^{\text{(CN)}_5}_{\text{NO}}\right]$, Prussiammoniak-Natrium $\text{Na}_2\left[\text{Fe}^{\text{(CN)}_5}_{\text{NH}_3}\right]$, Prussinitrit-Natrium $\text{Na}_3\left[\text{Fe}^{\text{(CN)}_5}_{\text{NO}_2}\right]$, die Prussoverbindungen: Prussoammoniak-Natrium $\text{Na}_3\left[\text{Fe}^{\text{(CN)}_5}_{\text{NH}_3}\right]$, Prussonitrit-Natrium $\text{Na}_4\left[\text{Fe}^{\text{(CN)}_5}_{\text{NO}_2}\right]$, Prussoaquo-Natrium $\text{Na}_3\left[\text{Fe}^{\text{(CN)}_5}_{\text{H}_2\text{O}}\right]$ und Prussoarsenit-Natrium $\text{Na}_4\left[\text{Fe}^{\text{(CN)}_5}_{\text{AsO}_2}\right]^1$.

Die Versuchsbedingungen waren: Membran: Kuprophan (Qualität 15), spezifische Oberfläche: 1, Dialysatorinhalt: 35 cm³, Volumen der Außenflüssigkeit: 4500 cm³, Innen- und Außenflüssigkeit gerührt, Temperatur 18°C, Innen- und Außenflüssigkeit in bezug auf Natriumnitrat (Fremdelektrolyt): 1,5 normal, Konzentration der zu untersuchenden Lösungen: 0,1 normal in bezug auf die Prussi- bzw. Prussoverbindungen sowie das Bezugsgion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Die Kon-

Tabelle 1

Komplexes Ion	λ_x	$\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$	Ionengewicht	
			gef.	berechnet für
$\left[\text{Fe}^{\text{(CN)}_5}_{\text{III NO}}\right]^{2-}$. .	$0,4934 \pm 0,0055$	0,6519	196	$\left[\text{Fe}^{\text{(CN)}_5}_{\text{NO}}\right]^{2-}$ 216
$\left[\text{Fe}^{\text{(CN)}_5}_{\text{III NH}_3}\right]^{2-}$. .	$0,4406 \pm 0,0028$	0,6115	216	$\left[\text{Fe}^{\text{(CN)}_5}_{\text{NH}_3}\right]^{2-}$ 203
$\left[\text{Fe}^{\text{(CN)}_5}_{\text{III NO}_2}\right]^{3-}$. .	$0,4751 \pm 0,0031$	0,6825	231	$\left[\text{Fe}^{\text{(CN)}_5}_{\text{NO}_2}\right]^{3-}$ 232
$\left[\text{Fe}^{\text{(CN)}_5}_{\text{II NH}_3}\right]^{3-}$. .	$0,3805 \pm 0,0050$	0,6705	342	$\left[\text{Fe}^{\text{(CN)}_5}_{\text{NH}_3}(\text{H}_2\text{O})_8\right]^{3-}$ 347
$\left[\text{Fe}^{\text{(CN)}_5}_{\text{II NO}_2}\right]^{4-}$. .	$0,3300 \pm 0,0055$	0,6649	455	$\left[\text{Fe}^{\text{(CN)}_5}_{\text{NO}_2}(\text{H}_2\text{O})_{12}\right]^{4-}$ 448
$\left[\text{Fe}^{\text{(CN)}_5}_{\text{II H}_2\text{O}}\right]^{3-}$. .	$0,3451 \pm 0,0033$	0,7235	492	$\left[\text{Fe}^{\text{(CN)}_5}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_2\text{O})_{16}\right]^{3-}$ 492
$\left[\text{Fe}^{\text{(CN)}_5}_{\text{II AsO}_2}\right]^{4-}$. .	$0,2912 \pm 0,0061$	0,6900	629	$\left[\text{Fe}^{\text{(CN)}_5}_{\text{AsO}_2}(\text{H}_2\text{O})_{18}\right]^{4-}$ 617

¹⁾ Einige andere Prusso- bzw. Prussiverbindungen konnten ihrer Zersetzlichkeit in wäßriger Lösung wegen nicht untersucht werden.

zentrationbestimmungen erfolgten durch die titrimetrische Bestimmung des Eisens sowie mit Hilfe des ZEISS'schen Stufenphotometers. Die Dialysenkoeffizienten, die durch verschieden lange dauernde Dialysen erhalten wurden, zeigten keinen Gang, die Ionen lagen also praktisch einheitlich in der Lösung vor.

Die Dialysenkoeffizienten sowie die nach $M_x = \frac{(\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}})^2}{(\lambda_x)^2} M_{\text{S}_2\text{O}_3}$ berechneten Ionengewichte sind in der Tabelle 1 (S. 219) aufgeführt.

Die Prussoionen bilden also ebenso wie die Cyanoferroat- und Cyanokobaltoationen Aquokomplexe.

Der JUSTUS LIEBIG-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

Jena, *Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Oktober 1935.

Zur Frage der Ionenhydratation und der Aquokomplexe

Von H. BRINTZINGER

Die Ionenhydratation ist bekanntlich durch die elektrische Ladung der Ionen sowie durch den Dipolcharakter der Wassermoleküle bedingt. Die elektrisch geladenen Ionen richten die sie umgebenden Wassermoleküle mit deren entgegengesetzt geladenem Pol auf sich. Die Kraft, mit der dies geschieht, hängt ab von der Ionenladung und dem Ionenradius. Je größer die Ladung des Ions und je kleiner sein Radius ist, um so mehr werden die umgebenden Wassermoleküle beeinflußt werden. Besonders die Ionen mit kleinem Radius werden die sie direkt umgebenden Wassermoleküle verhältnismäßig fest binden, die entfernteren dagegen wesentlich weniger beeinflussen können, denn die Wirkung der Ladung auf die Umgebung nimmt mit der Entfernung vom Ionenmittelpunkt ab. Bei den größeren, insbesondere den komplexen Ionen, ist eine besonders feste Bindung der die Ionenoberfläche berührenden Wassermoleküle nicht oder nur bei hoher Ionenladung anzunehmen.

Der allgemeinen Anschauung nach wandern die Ionen bei ihrer Bewegung, bei der Diffusion wie bei der elektrischen Überführung, einschließlich ihrer einmal ausgebildeten Hydrathüllen. Man könnte sich aber auch denken, daß die Ionen als solche, ohne ihre Hydratationshüllen mitzunehmen, sich bewegen, indem sich diese jeweils an jedem Ort, wo die Ionen sich gerade befinden, durch Richten der benachbarten Wassermoleküle auf die Ionen immer wieder neu ausbilden.

Aus den Resultaten unserer Ionengewichtsbestimmungen mit Hilfe der Dialysenmethode lassen sich nun Schlüsse sowohl hierauf als auch ganz allgemein auf die Bindung des Wassers durch die Ionen ziehen, die im folgenden dargelegt werden sollen.

Bestimmt man das Ionengewicht eines komplexen Ions aus seinem Dialysenkoeffizienten und dem eines passenden Bezugsions mit bekanntem Ionengewicht nach $\lambda_1 \cdot \sqrt{M_1} = \lambda_2 \cdot \sqrt{M_2}$, so erhält man das auf Grund der Zusammensetzung des betreffenden Ions zu erwartende Gewicht, und zwar ganz gleichgültig, von welchem passenden Bezugsion man ausgeht. So wird, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, z. B. das Ionengewicht von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ stets richtig gefunden, ob

man als Bezugssion das vierwertige Kation $\left[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{O}_2\right]^{4+}$ oder die dreiwertigen Kationen $\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\right]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ u. a. oder die zweiwertigen Kationen $\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3\right]^{2+}$, $\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{H}_2\text{O} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}\right]^{2+}$ u. a. oder die einwertigen Kationen $\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3\right]^{1+}$, $\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{F}_2\right]^{1+}$ u. a. oder die dreiwertigen Anionen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ u. a. oder zweiwertige Anionen, wie $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ anwendet¹⁾.

Tabelle 1

Bezugssion	$\lambda_{\text{Bezugssion}}$	$\lambda_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}$	Ionengewicht gefunden (theoret: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 161$)
$\left[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{O}_2\right]^{4+}$. .	$0,3652 \pm 0,0018$	$0,5146 \pm 0,0022$	161
$\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\right]^{3+}$. . .	$0,5550 \pm 0,0008$	$0,5624 \pm 0,0014$	159
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. . .	$0,5804 \pm 0,0016$	$0,5699 \pm 0,0008$	160
$\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3\right]^{2+}$. . .	$0,5345 \pm 0,0010$	$0,6086 \pm 0,0018$	159
$\left[\text{Cr} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{H}_2\text{O} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}\right]^{2+}$. . .	$0,5407 \pm 0,0009$	$0,5642 \pm 0,0012$	160
$\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3\right]^{1+}$. . .	$0,5102 \pm 0,0017$	$0,5478 \pm 0,0014$	162
$\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{F}_2\right]^{1+}$. . .	$0,5687 \pm 0,0012$	$0,5809 \pm 0,0022$	158
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$0,5081 \pm 0,0015$	$0,5777 \pm 0,0018$	164
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$0,4585 \pm 0,0019$	$0,5276 \pm 0,0020$	162
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$0,6607 \pm 0,0003$	$0,5533 \pm 0,0083$	160

Im Prinzip genau dasselbe erhielte man auch aus unseren früheren Versuchsdaten für die Ionengewichte der von uns benützten Bezugssionen CrO_4^{2-} und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ durch Umkehrung der Rechnung²⁾; wenn also das Gewicht der passenden komplexen Ionen als gegeben und das von CrO_4^{2-} bzw. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ als gesucht in die Gleichung $\lambda_1 \cdot \sqrt{M_1} = \lambda_2 \cdot \sqrt{M_2}$ eingesetzt würde, würde man $\text{CrO}_4^{2-} = 116$ und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 112$ erhalten.

¹⁾ Die Versuchsbedingungen entsprechen den früher angegebenen; vgl. z. B. H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **222** (1935), 312.

²⁾ Z. B. bei Benützung der Tabellen: Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 179; **222** (1935), 315; **223** (1935) 108 u. a. unter Weglassung der Daten für die Ionen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_3]^{3+}$, für die Besonderes gilt.

Diese Tatsache war durchaus nicht auf Grund der bisherigen Anschauungen über die Hydratation von vornherein zu erwarten. Denn wenn man annimmt, daß bei der Diffusion Ion plus Hydrathülle als Ganzes wandern, und man in Rechnung stellt, daß die Ionen dank ihrer verschiedenen Ladung und ihrer verschiedenen großen Radien verschieden stark hydratisiert sind, müßte man eher denken, daß die Gleichung $\lambda_1 \cdot \sqrt{M_1} = \lambda_2 \cdot \sqrt{M_2}$ nur richtige Resultate geben könne bei Einsetzung des Gesamtgewichts der hydratisierten Ionen, nicht aber gültig sein kann für die Bestimmung der Ionengewichte unter Außerachtlassung der Hydratationshüllen.

Da aber in Wirklichkeit das letztere doch zutrifft, wie dies ja auch Tabelle 1 zeigt, so bleibt nur folgender Schluß übrig:

Entweder wandern die Ionen mit ihren Hydrathüllen als Ganzes, dann können die durch die Dialysenmethode erhaltenen richtigen Ionengewichte sich nur erklären lassen durch die Annahme, daß die Gewichte der Hydrathüllen proportional sind den Gewichten der betreffenden Ionen, denn nur dann würden sich die Gewichte der Hydrathüllen in der Rechnung bei der Bestimmung der Ionengewichte nach $\lambda_1 \cdot \sqrt{M_1} = \lambda_2 \cdot \sqrt{M_2}$ herausheben. Oder die Ionen besitzen zwar eine Hydratationshülle, diese wandert aber nicht mit dem Ion, sondern bildet sich bei jeder Bewegung desselben von neuem durch Richten der umgebenden Wassermoleküle auf das Ion.

Nun gibt es aber auch Fälle — ganz besonders trifft dies für die einfachen, nichtkomplexen Ionen zu — bei denen unter Bezugnahme auch auf verschiedene Vergleichsionen nicht das zu erwartende Gewicht des „nackten“ Ions, sondern ein anderes erhalten wird. So ergeben sich z. B. für die zweiwertigen Metallionen Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} Ionengewichte, die auf das Vorhandensein von Hexaquoionen, z. B. $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, in der wäßrigen Lösung schließen lassen. Bei höherwertigen Metallen bzw. solchen mit kleinem Radius, findet man noch mehr Mole Wasser gebunden — interessanterweise fast immer ganze Vielfache von 6 —, z. B. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{3+}$ und $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{3+}$. Auch bei Anionen erhielten wir in Gegenwart von KOH solche Ergebnisse, z. B. $[\text{SeO}_4, (\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, $[\text{PO}_4(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{3-}$, $[\text{SeO}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$, $[\text{AsO}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3-}$ u. a.

Die Ionen mit verhältnismäßig großem elektrischem Feld sind demnach imstande, nicht nur eine Hydratationshülle auszubilden wie die Ionen mit kleinem elektrischem Feld — etwa die meisten komplexen Ionen — sondern auch noch mehr oder weniger der zunächst befindlichen Wassermoleküle so fest zu binden, daß sie bei der

Diffusion mit dem Ion zusammen wandern. Diese Hydrate wären demnach eine Art von komplexen Aquoverbindungen. So führen z. B. die Ionen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, die höherwertig sind als $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ und $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, noch 12 Mole Wasser, mehr oder weniger fest gebunden, bei der Diffusion mit sich.

Die Bindung des Wassers in solchen Aquoverbindungen kann sehr verschieden fest sein und man könnte diese Verbindungen je nach dem Grad der Festigkeit der Wasserbindung in 2 Gruppen einteilen: in solche, die das Wasser bei der Bildung neuer Verbindungen abspalten, und solche, bei denen das Wasser ein derart integrierender Bestandteil ist, daß es auch bei der Bildung neuer Verbindungen mit in diese hereingenommen wird.

In den meisten Fällen wird das Wasser bei der Bildung von Komplexverbindungen abgegeben und zwar sowohl von Kationen als auch von Anionen. So entsteht z. B. beim Zusammenbringen von Eisen(3)- und Oxalationen in den entsprechenden Mengenverhältnissen aus $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{3+}$ und $3[\text{C}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ unter Abspaltung der Wassermoleküle das komplexe Ion $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-1)}$, das nun so groß ist, daß es keine festgebundenen, bei der Diffusion mitwandernde Wassermoleküle mehr besitzt. Auch in die von uns gefundenen neuen komplexen Anionen, die ein komplexes Kation als Zentralion besitzen, bringen sowohl die Sulfat- und Oxalat-²⁾ als auch die Phosphationen³⁾ als Liganden kein Wasser mit ein.

Andererseits ist aber anzunehmen, daß das Wasser z. B. in den von uns festgestellten komplexen Aquosulfidometallionen⁴⁾ $[\text{As}(\text{S}_4\text{H}_2\text{O}_2)]^{3-}$, $[\text{Sb}(\text{S}_4\text{H}_2\text{O}_2)]^{3-}$, $[\text{Sn}(\text{S}_4\text{H}_2\text{O}_2)]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{S}_4\text{H}_2\text{O}_2)]^{2-}$, $[\text{V}(\text{S}_3\text{H}_2\text{O})]^{1-}$ wahrscheinlich auch in Verbindungen des Typs $[\text{Se}(\text{OH})_6]^{2-} = [\text{SeO}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ u. a. wesentlich fester gebunden ist und einen integrierenden Bestandteil dieser Ionen bildet. Es ist wahrscheinlich, daß im Falle einer Verbindungsbildung das Wasser dieser Ionen nicht abgespalten wird. Über diese Frage werden zur Zeit Untersuchungen durchgeführt.

¹⁾ H. BRINTZINGER u. W. ECKARDT, Z. anorg. u. allg. Chem. **224** (1935), 93.

²⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 253; **224** (1935), 283.

³⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **225** (1935), 33.

⁴⁾ H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 172.

Jena, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.

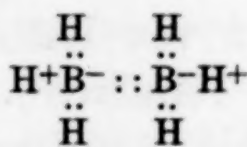
Bei der Redaktion eingegangen am 21. Oktober 1935.

BorwasserstoffeXX. Mitteilung¹⁾**Diborankalium $K_2(B_2H_6)$**

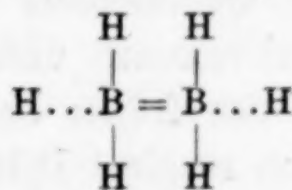
VON ALFRED STOCK, WALTHER SÜTTERLIN und FRITZ KURZEN

Mit 2 Figuren im Text

Eine der bemerkenswertesten Reaktionen der Borchemie ist die Anlagerung von Alkalimetall an die Borane, z. B. die Bildung des Salzes $Na_2(B_2H_6)$ aus B_2H_6 und Natriumamalgam²⁾. Diesen Verbindungen kommt eine besondere Bedeutung für die Aufklärung der Valenzchemie des Bors zu. Nach E. WIBERG, dessen Deutung der Borstrukturchemie³⁾ von den etwa zwanzig bisher aufgestellten Theorien⁴⁾ mit den experimentellen Befunden am besten in Einklang steht, ist die Höchstkoordinationszahl des Boratoms, das nach seinem Elektronenbau gegenüber dem Wasserstoff eigentlich fünfwertig sein müßte, vier. WIBERG nimmt an, daß der einfachste Borwasserstoff, das Diboran B_2H_6 , mit seinen zwölf Valenzelektronen (je sechs von den Boratomen und den Wasserstoffatomen) einen äthylenähnlichen Bau mit einer Doppelbindung besitzt, $\ddot{B} : : \ddot{B}$, und daß darin vier Wasserstoffatome durch die vier freien Elektronenpaare, d. h. durch gewöhnliche Kovalenzen, gebunden sind, während sich die beiden noch übrigen als Protonen in loserer Bindung innerhalb der Elektronenschale befinden. Dies läßt sich durch die Elektronenformel (I) oder durch die Valenzformel (II)



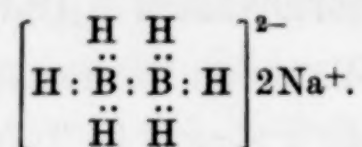
(I)



(II)

¹⁾ XIX. Mitteilung: Ber. 67 (1934), 407.²⁾ A. STOCK u. E. KUSS, Ber. 56 (1923), 807; A. STOCK u. E. POHLAND, Ber. 59 (1926), 2213.³⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 173 (1928), 199; 179 (1929), 309. Vgl. die nachstehende Mitteilung WIBERG's.⁴⁾ Überblick: A. STOCK, „Hydrides of Boron and Silicon“ (Ithaca, N. Y., Cornell University Press; London, Humphrey Milford, Oxford University Press, 1933), S. 154—161.

veranschaulichen, wobei die letztere allerdings die besondere Bindungsart des einen Wasserstoffatompaars nur schematisch andeutet. Das Natriumsalz $\text{Na}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ entsteht dadurch, daß zwei Natriumatome ihre Valenzelektronen abgeben, damit die für eine Elektronenstabilisierung des B_2H_6 erforderlichen zwei Elektronen liefern und selbst in positiv geladene Ionen übergehen, die von dem doppelt negativ geladenen Rest elektrovalent gebunden werden:



Die Doppelbindung zwischen den Boratomen wird dabei zu einer einfachen. Ganz äußerlich läßt sich der Vorgang formulieren: $\text{H}_3\text{B} = \text{BH}_3 + 2\text{Na} \rightarrow \text{Na}_2(\text{H}_3\text{B} - \text{BH}_3)$. Dieser Auffassung entspricht die Salznatur des $\text{Na}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$, die u. a. in der Schwerflüchtigkeit und in der Wärmebeständigkeit zum Ausdruck kommt. Wie WIBERG (l. c., S. 214) ausführte, kann die dem Natriumsalz zugrundeliegende Säure $\text{H}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ nicht beständig sein. In der Tat führt die Einwirkung von Säuren auf das Salz zur Entstehung von Wasserstoff und Borsäure.

Bisher war noch kein Alkaliboran isoliert, sondern nur nachgewiesen worden, daß bei mehrtägigem Schütteln von Natriumamalgam mit überschüssigem B_2H_6 für je zwei Natriumatome ein Molekül B_2H_6 (beim Tetraboran ein Molekül B_4H_{10}) unter Bildung eines grauen, noch viel Quecksilber enthaltenden Pulvers in nichtflüchtiger Form gebunden wurde. Wir beschreiben heute die Darstellung des reinen Salzes $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$. Sie erfolgte, indem überschüssiges B_2H_6 mit im Vakuum aus destilliertem Kalium¹⁾ hergestelltem Amalgam geschüttelt und das entstandene $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ durch Abgießen und Abdestillieren des Quecksilbers isoliert wurde. Alle Operationen erfolgten im Hochvakuum unter Ausschluß von Luft, Feuchtigkeit und Fett nach den früher beschriebenen Verfahren²⁾. Mit metallischem Kalium reagiert B_2H_6 ebensowenig in nachweisbarem Umfange wie mit metallischem Natrium.

Darstellung des $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$. Wir beschreiben gleich einen bestimmten Versuch und damit ein Beispiel für neue Anwendungsmöglichkeiten des Hochvakuumverfahrens. Der aus Jenaer Glas be-

¹⁾ Wir nahmen Kalium statt Natrium, weil es sich leichter, ohne Reaktion mit dem Glas, destillieren läßt.

²⁾ Zusammenfassende Beschreibung: „Hydrides of Boron and Silicon“ (vgl. Anm. 4 S. 225), S. 173—205.

stehende Apparat (Fig. 1) enthält in *A* 10 cm³ im Vakuum destilliertes Quecksilber. Er steht durch den piceingedichteten Schliff *B* mit der Hochvakuumapparatur (V.-A.) in Verbindung. Rohr *C* (verkürzt gezeichnet) ist zunächst 20 cm lang und am Ende zugeschmolzen. Es wird, nachdem die gesamte Apparatur durch Evakuieren und Erhitzen getrocknet worden ist, durch Absprengen seines Endes geöffnet, indem gleichzeitig von der V.-A.-Seite her ein trockener Luftstrom zugeleitet wird, um das Wiedereindringen von Feuchtigkeit zu verhindern. Man schiebt ein kurzes Nickelschiffchen mit 0,20 g Kalium, das von Oxyd befreit und in einem Wägröhrchen schnell abgewogen wurde, in *C* bis dicht an die Verengung *D* hinein und schmilzt das Ende von *C* wieder zu, wobei das Durchleiten trockener Luft bis zuletzt fortgesetzt wird. Nach Wiederherstellen des Vakuums destilliert man unter gleichmäßigem Erhitzen von *C* und *D* und

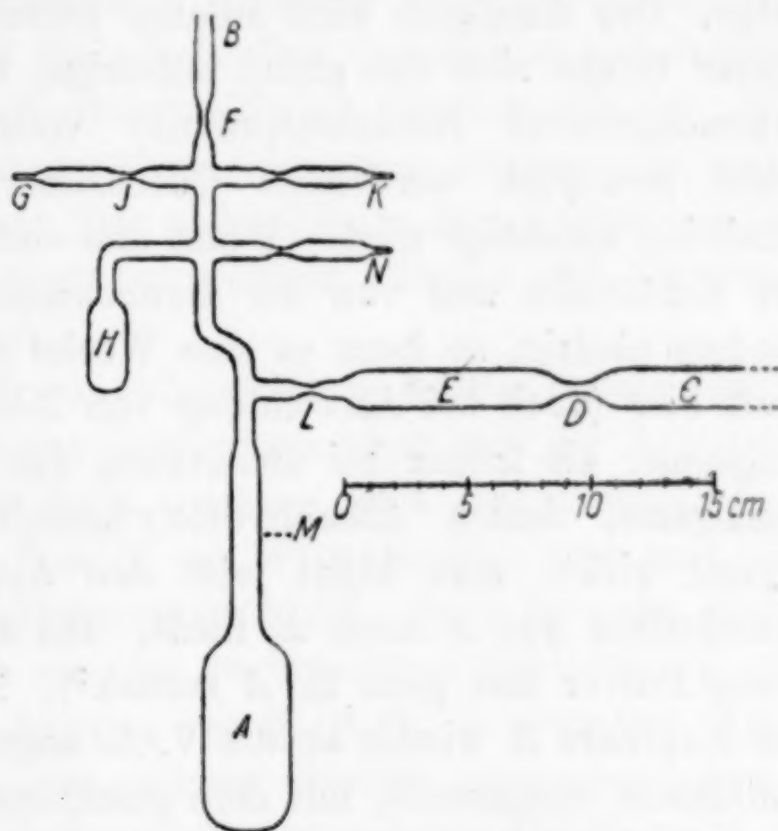


Fig. 1. Apparat zur Darstellung von $K_2(B_2H_6)$

dauerndem Pumpen mit der Quecksilberdiffusionspumpe das Kalium von *C* nach *E*, was etwa fünf Minuten erfordert. *C* färbt sich dabei gelblich; im Nickelschiffchen bleibt eine Spur Kaliumhydroxyd zurück. Man schmilzt die Verengung *D* und die Kapillare *F* ab und entfernt den Apparat von der V.-A. Läßt man jetzt das Quecksilber durch Kippen des Apparates aus *A* nach *E* fließen, so löst sich das Kalium unter schwacher Erwärmung schnell auf. Das entstehende flüssige Amalgam, das wie reines Quecksilber fließt, ohne am Glase zu haften, wird nach *A* zurückgebracht. Man verbindet den Apparat wieder mit der V.-A. durch Einkitten von *G* in einen „Vakuum-Rohröffner“¹⁾, bricht die Kapillare *G* im Vakuum ab, kühlt das Ansatzgefäß *H* mit flüssiger Luft und kondensiert darin einen Überschuß von B_2H_6 . Wir verwendeten bei diesem Versuch 90,5 cm³

¹⁾ Ber. 51 (1918), 985.

B_2H_6 ¹⁾, während sich für die Bildung von $K_2(B_2H_6)$ aus 0,2 g Kalium (entsprechend 115 cm^3 K als Gas) nur $115/2 = 57\frac{1}{2}\text{ cm}^3$ berechneten. Das B_2H_6 war nach dem kürzlich beschriebenen Verfahren²⁾ aus Bortribromid und Wasserstoff dargestellt und durch Tensionsmessung auf Reinheit geprüft. Nachdem der Apparat durch Abschmelzen der Kapillare *J* wieder von der V.-A. getrennt und das B_2H_6 vergast ist, schüttelt man das Amalgam mit dem Boran drei bis vier Tage in der Maschine (*A* in aufrechter Stellung) bei gewöhnlicher Temperatur. Das Amalgam wird anfangs schmierig und quillt etwas auf; später trennt sich das graue pulverige, teilweise zu Kügelchen zusammengeballte Reaktionsprodukt vollständig von dem wieder leicht beweglich werdenden Quecksilber, wodurch das Ende der Reaktion angezeigt wird. Wann dies eintritt, hängt von der Stärke des Schüttelns und von der Raumtemperatur ab; ist letztere besonders niedrig, so kann es eine Woche dauern. Die Reaktion verläuft hier (auch bei Anwendung von Natrium statt Kalium) etwas langsamer als früher bei Benutzung des an der Luft hergestellten Amalgams, dessen Alkalihydroxydgehalt wohl reaktionsbeschleunigend wirkt. Man kippt jetzt den Apparat wieder, so daß das Quecksilber aus *A* nach *E* fließt. Bei einiger Vorsicht bleibt das graue Pulver fast ganz in *A* zurück³⁾. Nun wird der Apparat bei der Kapillare *K* wieder an die V.-A. angesetzt, und zwar so, daß *A* annähernd waagerecht, mit dem geschlossenen Ende ein wenig tiefer liegt (andernfalls könnte beim folgenden Erwärmen hochgeschleudertes Pulver die Kapillare *L* verstopfen) und *E* sich unten befindet. Nach anfänglichem Kühlen von *A* in flüssiger Luft und Abbrechen der Kapillare *K* pumpt man das übrig gebliebene B_2H_6 nebst dem bei der Reaktion entstandenen Wasserstoff ab. Ersteres wird in einer mit flüssiger Luft gekühlten U-Rohrvorlage kondensiert. Wir fanden in unserem Falle $1,6\text{ cm}^3$ H_2 und $38,8\text{ cm}^3$ B_2H_6 ⁴⁾. Reagiert hatten

1) Alle hier und im folgenden angegebenen Volume beziehen sich — auch bei nicht gasförmigen Stoffen — auf Gas von 0° und 760 mm.

2) A. STOCK u. W. SÜTTERLIN, Ber. 67 (1934), 407.

3) Durch Behandeln des Inhaltes von *E* mit Wasser und Titrieren des Alkalis stellten wir später fest, daß nur etwa 1 mg $K_2(B_2H_6)$ mit dem Quecksilber nach *E* gelangt und verloren gegangen war.

4) Bei späteren Wiederholungen der Darstellung beobachteten wir, daß das übrigbleibende B_2H_6 immer etwas B_3H_9 enthielt, von dem es durch Abdestillieren bei -150° bis -130° zu trennen war. Das so erhaltene B_3H_9 war fast einheitlich: die zwischen -40° und $+12^\circ$ gemessenen Dampfdrucke stimmten mit denjenigen des reinen Hydrids überein; der Schmelzpunkt lag bei -52° statt

also $90,5 - 38,8 = 51,7 \text{ cm}^3 \text{ B}_2\text{H}_6$ oder, unter Berücksichtigung des wohl auch bei diesem Versuch vorhanden gewesenen B_5H_9 , 49 bis 50 cm^3 entsprechend 61 mg B_2H_6 .

Es folgt jetzt das Abdestillieren des in dem $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ noch enthaltenen Quecksilbers. Dazu wird *A* einschließlich des anstoßenden Rohrstückes bis *M* in einem Aluminiumblock unter dauerndem Pumpen mit der selbsttätigen Töplerpumpe¹⁾ langsam, im Laufe einer Stunde, auf 250° erwärmt und solange auf dieser Temperatur gehalten, bis die dabei auftretende schwache Gasentwicklung ganz aufhört. Dann ist auch mit Sicherheit alles Quecksilber abdestilliert. Das Glas färbt sich in seinen erhitzten Teilen schwach gelblich. Hier gingen $13,0 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (bei anderen Versuchen etwas weniger oder mehr) und etwa $0,1 \text{ cm}^3 \text{ B}_2\text{H}_6$ weg. Das abdestillierte Quecksilber kondensiert sich oberhalb *L* und läuft bei leichtem Klopfen und Erwärmen vollständig nach *E* hinunter.

Das $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ bleibt als ein äußerst feines, weißes Pulver zurück. Will man es, wie es bei diesem Versuche geschah, aus der Apparatur entfernen, so läßt man in diese trockene Luft ein, sprengt *A* im oberen Teil ab, führt das Salz in ein Wägegläschen über und hebt es verschlossen über Phosphorpentoxyd auf. Sein Gewicht betrug hier 253 mg, während sich aus der verbrauchten B_2H_6 -Menge etwa 240 mg berechneten. Soll dagegen das $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ in derselben Apparatur höher erhitzt oder mit anderen Stoffen zusammengebracht werden, so bedient man sich der noch vorhandenen Kapillare *N*, um die Apparatur wieder an die V.-A. anzusetzen.

Verhalten des $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ bei höherem Erhitzen; Darstellung von sublimiertem $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$. Das wie beschrieben dargestellte Salz wurde unter dauerndem Abpumpen des dabei entstehenden reinen Wasserstoffes auf allmählich gesteigerte Temperaturen gebracht. Bis etwa 300° erfuhr es keine Veränderung. Dann

— 47° . Beispielsweise hatten sich bei einem Versuch, der mit ähnlichen Substanzmengen wie der obige ausgeführt war, neben $39,1 \text{ cm}^3$ unverändertem B_2H_6 $4,1 \text{ cm}^3 \text{ B}_5\text{H}_9$ gebildet. In anderen Fällen wurde etwas weniger B_5H_9 gefunden.

Offenbar zersetzt sich das B_2H_6 unter den vorliegenden Versuchsbedingungen leichter als sonst. Es ist bemerkenswert, daß hier als praktisch einziges Zersetzungsprodukt B_5H_9 auftritt. Die thermische Zersetzung des B_2H_6 , über die an anderer Stelle berichtet werden soll, führt zunächst zu B_4H_{10} und B_5H_{11} und erst bei höherer Temperatur zu B_5H_9 .

¹⁾ Vgl. Z. Elektrochem. **23** (1917), 35. Die Steuerung der die Pumpe treibenden Druckluft erfolgte statt durch ein Schwimmerventil auf elektrischem Wege; vgl. P. SAFFERT u. W. WUSTROW, Z. Elektrochem. **40** (1934), 231.

begann eine spurenweise Wasserstoffentwicklung, die sich erst oberhalb 400° verstärkte, indem sich gleichzeitig im kälteren Teile der Apparatur metallisches Kalium und in der (gegen 200° warmen) Zone zwischen diesem und dem heißen Rohrteil ein reinweißes kristallinisches Sublimat, wie sich später zeigte: unverändertes $K_2(B_2H_6)$, niederschlug. Das Glas färbte sich, soweit es hoch erhitzt war, braun. Während der stärksten Wasserstoffentwicklung stieg der Druck in der Apparatur auf einige Millimeter. Das Erhitzen, zuletzt auf 450° , wurde solange fortgesetzt, bis kein Gas mehr entstand. Als nichtflüchtiger Rückstand blieb eine blasig-glasige, schwach bräunliche Masse zurück.

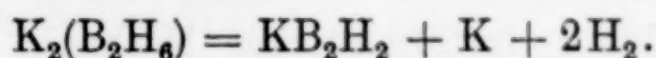
Bei einem derartigen Versuch, bei dem wir 515,0 mg $K_2(B_2H_6)$ (entsprechend 109 cm^3 als Gas) in einem 25 mm weiten, 200 mm langen Rohr 10 Stunden auf 450° hielten (die Wasserstoffentwicklung war schon nach 6 Stunden fast unmerklich geworden), bekamen wir $146,3\text{ cm}^3\text{ H}_2$, 175,5 mg (37 cm^3) sublimiertes $K_2(B_2H_6)$ [im folgenden als „ $K_2(B_2H_6)$ subl.“ bezeichnet], 129,0 mg Kalium¹⁾ (74 cm^3) und 186 mg Rückstand. Der Rückstand enthielt, wie aus diesen Zahlen folgt, $70\text{ cm}^3\text{ K}$, $144\text{ cm}^3\text{ B}$ und $140\text{ cm}^3\text{ H}$, hatte also die Bruttozusammensetzung KB_2H_2 . In Wasser löste er sich unter Wasserstoffentwicklung ($11\text{ cm}^3\text{ H}_2$) bis auf eine geringe braune borähnliche Trübung. Die alkalische Lösung reduzierte Permanganat kräftig; essigsauer gemacht, gab sie mit Nickelsalzlösung den charakteristischen schwarzen Niederschlag von Ni_2B , den wir zuerst beim „Kaliumhypoborat“²⁾ [$K_2(B_2H_4(OH)_2)$; vgl. weiter unten] beobachtet hatten. Beim Ansäuern lieferte die alkalische Lösung weiteren Wasserstoff ($24\frac{1}{2}\text{ cm}^3\text{ H}_2$) unter Auftreten starken Borwasserstoffgeruches. Auch die saure Lösung reduzierte noch Permanganat³⁾. Mit Salpetersäure färbte sie sich bräunlichrot. In allem verhielt sich der aus $K_2(B_2H_6)$ entstandene Rückstand ähnlich demjenigen, den wir früher beim Erhitzen des erwähnten Hypoborates (l. c., S. 822) erhalten hatten, wobei ebenfalls metallisches Kalium abdestilliert war. Die Bruttozusammensetzung des Rückstandes ergab sich damals — allerdings mit ziemlicher Unsicherheit — zu $K_3B_5O_3$, wobei

¹⁾ Titrimetrisch nach Zersetzen mit Wasser bestimmt; unmittelbar gewogen etwas mehr: 135 mg [oberflächliche Oxydation des größtenteils fein verteilten Metalles, vielleicht auch ein kleiner Gehalt an sublimiertem $K_2(B_2H_6)$].

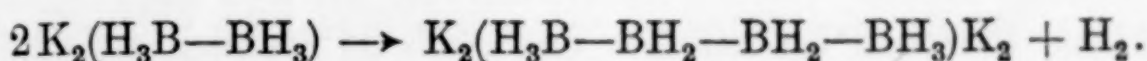
²⁾ A. Stock u. E. Kuss, *Ber.* 47 (1914), 819.

³⁾ Beim Titrieren mit Mannitzzusatz wurde nur etwa $\frac{1}{3}$ des Bors als Borsäure gefunden.

es zweifelhaft war, ob es sich um einheitliche Reaktionen und einen einheitlichen Stoff handelte. Im jetzigen Fall entsprach der Verlauf der thermischen Zersetzung deutlich stöchiometrischen Verhältnissen: Von den angewendeten $109 \text{ cm}^3 \text{ K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ (alles wieder in Kubikzentimetern „Normalgas“) wurden 37 cm^3 als Sublimat wiedergefunden, also 72 cm^3 zersetzt. Dabei entstanden $74 \text{ cm}^3 \text{ K}$ und $146 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$. Der Rückstand enthielt, wie schon oben angegeben, $70 \text{ cm}^3 \text{ K}$, $144 \text{ cm}^3 \text{ B}$ und $140 \text{ cm}^3 \text{ H}$. Alles stimmt auf die (auch durch andere Versuche bestätigte) Brutto-Reaktionsgleichung



Man kann sie folgendermaßen deuten: Zunächst reagieren $2 \text{ K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ miteinander unter Austreten eines H_2 und Bildung von Tetraborankalium:



Das dabei entstehende Kaliumsalz des B_4H_{10} spaltet 2 K ab und geht in $\text{K}_2(\text{B}_4\text{H}_{10})$ über, entsprechend der von uns früher festgestellten Tatsache, daß die Natriumverbindung des B_4H_{10} die Formel $\text{Na}_2(\text{B}_4\text{H}_{10})$ hat; $\text{K}_2(\text{B}_4\text{H}_{10})$ verliert in der Wärme sofort weiteren Wasserstoff und gibt $\text{K}_2\text{B}_4\text{H}_4$ (vgl. die folgende Mitteilung).

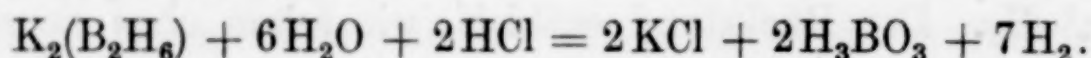
Auch bei vorsichtigstem Erhitzen (12 Stunden auf 360°) des $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ erfolgten Kalium- und Wasserstoffabspaltung gemäß der obigen ersten Gleichung gleichzeitig. Unter diesen Versuchsbedingungen trat übrigens die Sublimation des Salzes gegenüber der Zersetzung in den Vordergrund: 10% waren sublimiert und knapp 4% zersetzt, der Rest noch unverändert.

Bei dem zuerst beschriebenen Versuch entging nur etwas mehr als ein Drittel des erhitzten $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ dem Zerfall und erschien in sublimierter Form. Eine ähnliche Ausbeute an $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ subl. ergaben auch alle anderen bei 400° — 450° vorgenommenen Versuche. Sie steigerte sich nicht beim Erhitzen des $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ unter höherem Wasserstoffdruck (gedrosseltes Abpumpen des bei der Reaktion gebildeten Wasserstoffes), sank dagegen merklich beim Arbeiten unter niedrigerem Druck (dauerndes Abpumpen des Wasserstoffes mit der Diffusionspumpe): $396,5 \text{ mg K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ lieferten nur $70,6 \text{ mg K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ subl.

Das ursprüngliche und das sublimierte $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ stimmten in allen Eigenschaften miteinander überein. Die röntgenspektrosko-

pische Untersuchung¹⁾ bestätigte die Gleichheit. $K_2(B_2H_6)$ subl. verhielt sich auch beim Erhitzen wie das nicht sublimierte Präparat: ein Teil sublimierte unverändert, Wasserstoff und Kalium gingen weg, und es blieb ein Rückstand von den geschilderten Eigenschaften.

Analyse des $K_2(B_2H_6)$. Das Salz wurde in der V.-A. mit entlüfteter Salzsäure zersetzt:



Zur Kaliumbestimmung dampften wir die Lösung in einer Platinschale ein, verflüchtigten die Borsäure durch mehrmaliges Abrauchen mit chlorwasserstoffhaltigem Methanol und wogen das zurückbleibende Kaliumchlorid. Analysenergebnisse:

I. Nicht sublimiertes $K_2(B_2H_6)$. a) 57,5 mg = 12,16 cm³ Substanz gaben, mit 2 cm³ (flüss.) Wasser und 50 cm³ HCl zersetzt, eine anfangs starke Wasserstoffentwicklung, die sich nach 1/2 Stunde auf kleine Bläschen beschränkte und nach 24 Stunden aufgehört zu haben schien. Gef. 85,3 cm³ H₂ (vollständig rein); nach obiger Gleichung ber. 85,1 cm³. Gef. 42,9 mg K; ber. 42,5 mg. Obwohl die gefundene Wasserstoffmenge der Theorie entsprach, war die Hydrolyse nicht ganz vollständig gewesen, denn die Lösung reduzierte noch Permanganat und Jod und gab bei der Bortitration zu kleine Werte, ein Beweis, daß noch nicht alles Bor als Borsäure vorlag. Dies wurde erst anders, als wir die Lösung vor dem Titrieren 1/2 Stunde (wegen der Flüchtigkeit der Borsäure am Rückflußkühler) kochten. Bei wirklich beendeter Hydrolyse wurde stets etwas mehr Wasserstoff gefunden, als berechnet war (vgl. auch die später im Abschnitt „Hydrolyse“ mitgeteilten Zahlen):

b) 42,0 mg = 8,90 cm³ $K_2(B_2H_6)$. Gef. 63,7 cm³ H₂ (ber. 62,3); 31,1 mg K (ber. 31,1).

c) 36,5 mg = 7,72 cm³ $K_2(B_2H_6)$. Gef. 15,4 cm³ B (ber. 15,4).

d) 44,7 mg = 9,45 cm³ $K_2(B_2H_6)$. Gef. 19,2 cm³ B (ber. 18,9).

II. $K_2(B_2H_6)$ subl. a) 30,4 mg = 7,06 cm³ Substanz. Gef. 51,3 cm³ H₂ (ber. 49,4); 14,5 cm³ B (ber. 14,1).

b) 24,1 mg = 5,1 cm³ Substanz. Gef. 37,7 cm³ H₂ (ber. 35,7); 10,5 cm³ B (ber. 10,2).

c) 29,4 mg Substanz. Gef. 21,8 mg K (ber. 21,7).

¹⁾ Von Herrn Dr. ERICH SCHWARZ VON BERGKAMPF vorgenommen, der auch unsere weiteren Präparate untersuchte und über seine Ergebnisse in einer nachstehenden Abhandlung berichtet.

Beide Präparate lieferten also bei der Hydrolyse etwas zuviel Wasserstoff. Offenbar neigt das $K_2(B_2H_6)$ dazu, B_2H_6 einzuschließen, wie sich am deutlichsten bei dem ersten, noch nicht erwärmten, quecksilberhaltigen Präparat zeigt, das beim Erhitzen auf 250° den größten Teil des gebundenen B_2H_6 abgibt. Das B_2H_6 zerfällt bei dieser Temperatur fast ganz in seine Elemente. So erklären sich die oben mitgeteilten Erscheinungen, die das Abdestillieren des Quecksilbers begleiten: die Entstehung von schwach B_2H_6 -haltigem Wasserstoff und der leichte Borbeschlag an der Gefäßwand. Kleine Mengen B_2H_6 befinden sich vielleicht auch noch in dem auf 250° erhitzten sowie in dem sublimierten Präparat. Möglicherweise enthält das $K_2(B_2H_6)$ auch etwas $K_2(B_5H_9)$ (vgl. die folgende Mitteilung), das bei gleichem Gewicht mehr Hydrolysenwasserstoff liefert.

Eigenschaften und Reaktionen des $K_2(B_2H_6)$. Das reine Salz ist weiß und geruchlos. Im Vakuum und in trockener Luft hält es sich unverändert. An freier Luft nimmt es langsam an Gewicht zu (z. B. 56 mg in acht Tagen um $1\frac{1}{2}$ mg) und beginnt schwach nach Borwasserstoff zu riechen. $K_2(B_2H_6)$ ist kristallinisch, optisch isotrop, also regulär.

Die magnetischen Eigenschaften des Salzes wurden von L. und W. KLEMM untersucht, vgl. ihre nachstehende Mitteilung.

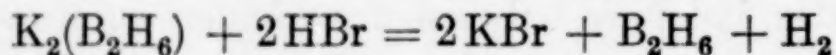
Das Verhalten beim Erwärmen im Vakuum wurde bereits beschrieben: Das Salz ist bis 300° ganz beständig; bei 400° zersetzt es sich lebhafter, indem es teilweise unverändert sublimiert. Während es sich in Wasser unter sofortigem Einsetzen der Hydrolyse leicht löst, ist es in organischen Lösungsmitteln, Alkohol, Methanol, Äther, Benzol, Chloroform usw., unlöslich. Hierin unterscheidet es sich von seinem ersten Hydrolysenprodukt (vgl. unten), das sich in Alkohol löst, und auch von dem ätherlöslichen „Triphenylborylnatrium“¹⁾, $NaB(C_6H_5)_3$, das aus Natrium und einer ätherischen Lösung von $B(C_6H_5)_3$ entsteht und sein Alkalimetall schon beim Schütteln mit Quecksilber wieder verliert. Nach den WIBERG'schen Vorstellungen sind die Strukturen der Borane und Boralkyle sehr verschieden, so daß sich auch die voneinander abweichenden Eigenschaften der Metallverbindungen zwanglos erklären. Mit konzentrierter Salpetersäure reagiert $K_2(B_2H_6)$ explosionsartig unter Feuererscheinung. Ammoniak ist ohne Einwirkung und löst auch bei seinem Siedepunkt das Salz nicht.

¹⁾ E. KRAUSE, Ber. 57 (1924), 216; E. KRAUSE u. H. POLACK, Ber. 59 (1926), 777.

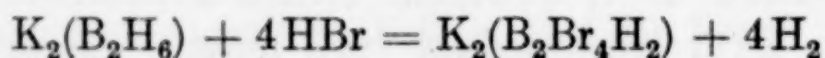
Verhalten des $K_2(B_2H_6)$ gegenüber Halogenwasserstoff. Schon früher¹⁾ hatten wir festgestellt, daß beim Behandeln des aus Natriumamalgam mit B_2H_6 hergestellten, noch quecksilberhaltigen $Na_2(B_2H_6)$ mit gasförmigem HCl ein Teil des B_2H_6 zurückgebildet wurde. Unsere jetzigen Versuche nahmen wir mit HBr vor, weil dieses leichter von B_2H_6 zu trennen ist als HCl ²⁾. Das Ergebnis war verschieden, je nachdem sublimiertes (I) oder durch Erhitzen von Quecksilber befreites (II) oder noch nicht erwärmtes, quecksilberhaltiges (III) $K_2(B_2H_6)$ mit HBr (in der V.-A. bei gewöhnlicher Temperatur) behandelt wurde:

I. $K_2(B_2H_6)$ subl. reagierte, selbst bei mehrstündigem Erwärmen auf 100^0 , nicht merklich.

II. $35,5 \text{ mg} = 7,5 \text{ cm}^3 K_2(B_2H_6)$ mit $64,2 \text{ cm}^3 HBr$ 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur in Berührung. Es entstanden (Untersuchung durch fraktionierte Kondensation usw.) an Flüchtigem $24,5 \text{ cm}^3 H_2$ und $\frac{1}{2} \text{ cm}^3 B_2H_6$; $35,8 \text{ cm}^3 HBr$ wurden unverändert wiedergefunden; $28,4 \text{ cm}^3$ hatten also reagiert. Die nichtflüchtige, farblose Substanz setzte sich demnach zusammen aus $15 \text{ cm}^3 K$, $14 \text{ cm}^3 B$, $28 \text{ cm}^3 Br$ und $(6 \times 7,5 + 28 - 2 \times 24,5 - 6 \times 0,5)$ $21 \text{ cm}^3 H$. In guter Übereinstimmung hiermit ergab die nach Zersetzen des Rückstandes mit Wasser vorgenommene Analyse $14,5 \text{ cm}^3 B$ und $28,0 \text{ cm}^3 Br$; bei der Hydrolyse bildeten sich $20,4 \text{ cm}^3 H_2$. Hiernach hatte nur $\frac{1}{2} \text{ cm}^3 K_2(B_2H_6)$ mit dem HBr nach

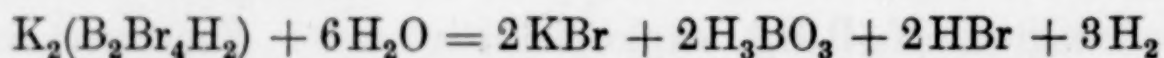


reagiert. In größerem Umfang war neben anderen zurücktretenden Reaktionen die Substitutionsreaktion



erfolgt.

Bis auf den sich zu hoch errechnenden Wasserstoffgehalt des Rückstandes³⁾ stimmen die experimentellen Daten hiermit ziemlich gut überein: Bei der Reaktion entstand ungefähr soviel H_2 ($24\frac{1}{2} \text{ cm}^3$), wie HBr verbraucht wurde ($28\frac{1}{2} \text{ cm}^3$), und die bei der Hydrolyse des Rückstandes gefundene Wasserstoffmenge ($20\frac{1}{2} \text{ cm}^3$) entsprach der von der Gleichung



¹⁾ A. STOCK u. E. KUSS, Ber. 56 (1923), 807.

²⁾ Vgl. A. STOCK u. W. SÜTTERLIN, Ber. 67 (1934), 408.

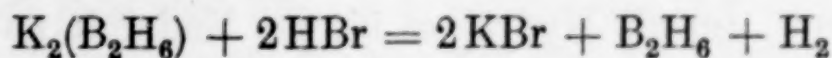
³⁾ Wegen der Umständlichkeit und auch der Kosten der Versuche verzichteten wir auf die Klärung weiterer Einzelheiten.

geforderten (unter Zugrundelegung des Borgehaltes berechnet: $21 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$).

Die sehr feine Verteilung des nicht sublimierten $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ begünstigte hier die Einwirkung des HBr gegenüber Versuch I, wo das grobkristallinische sublimierte Präparat benutzt worden war. Noch leichter erfolgte die Reaktion mit dem nicht erhitzten, quecksilberhaltigen Salz:

III. $26,0 \text{ cm}^3$ ¹⁾ $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ wurden im Darstellungsgefäß mit $63,4 \text{ cm}^3 \text{ HBr}$ 12 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die Reaktion machte sich durch fühlbare Erwärmung bemerkbar. Die flüchtigen Reaktionsprodukte bestanden aus $67,6 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ und $7,6 \text{ cm}^3$ fast reinem B_2H_6 (mit Silbernitratlösung nur Trübung; bei der Hydrolyse $44,6 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$, ber. $45,6 \text{ cm}^3$; gef. $14,7 \text{ cm}^3 \text{ B}$, ber. $15,2 \text{ cm}^3$). Hier war also fast alles HBr verschwunden. Über ein Viertel des $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ hatte nach $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6) + 2\text{HBr} = 2\text{KBr} + \text{B}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ reagiert. Für den nichtflüchtigen Rückstand berechnete sich die Zusammensetzung zu $52 \text{ cm}^3 \text{ K}$, $37 \text{ cm}^3 \text{ B}$, $63\frac{1}{2} \text{ cm}^3 \text{ Br}$, $40 \text{ cm}^3 \text{ H}$ und nach Abzug der $15 \text{ cm}^3 \text{ KBr}$, die nach der vorstehenden Gleichung den gefundenen $7\frac{1}{2} \text{ cm}^3 \text{ B}_2\text{H}_6$ entsprechen, zu $37 \text{ cm}^3 \text{ K}$, $37 \text{ cm}^3 \text{ B}$, $48 \text{ cm}^3 \text{ Br}$, $40 \text{ cm}^3 \text{ H}$. Bei der Analyse des Rückstandes fanden wir $62,8 \text{ cm}^3 \text{ Br}$ und $36,3 \text{ cm}^3 \text{ B}$, in befriedigender Übereinstimmung mit den errechneten Werten. Die Hydrolyse in der V.-A. ergab $49,3 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$; doch war sie nicht annähernd vollständig, denn die Lösung roch widerlich borhydridartig und reduzierte Permanganat sehr stark; die Hydrolyse verlief erst bei längerem Kochen der sauren Lösung bis zu Ende. Auch bei diesem Versuch war außer der B_2H_6 -Rückbildung eine Substitution eingetreten, bei der wegen der unzureichenden HBr -Menge nicht wie bei Versuch II vier H-Atome des $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$, sondern nur etwa $2\frac{2}{3}$ durch Br ersetzt werden konnten. Neben der Ersetzung von H durch Br im Ausgangssalz war, wie die Bruttoformel des Rückstandes, $\text{K}_2\text{B}_2\text{Br}_{2,6}\text{H}_{2,2}$, zeigte, auch eine Wasserstoffabspaltung einhergegangen, wozu die anfängliche Heftigkeit der Reaktion beigetragen haben mochte.

Wahrscheinlich gelänge es durch Abänderung der Reaktionsbedingungen, die Reaktion



noch mehr zu begünstigen. Doch beweist schon der Umfang, in dem

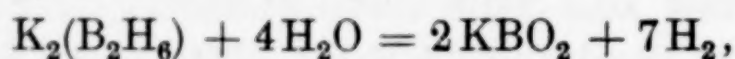
¹⁾ Aus dem beim Behandeln von etwa 0,1 g Kalium mit überschüssigem B_2H_6 verschwundenen B_2H_6 -Volum berechnet.

sie sich bei dem letzten Versuch abspielte, daß das B_2H_6 -Molekül beim Übergang in $K_2(B_2H_6)$ keine zerstörende Änderung erfährt.

Die Rückbildung des B_2H_6 ist wohl so zu deuten, daß der Halogenwasserstoff zunächst die Säure aus dem Salze freimacht: $K_2(B_2H_6) + 2HBr = 2KBr + H_2(B_2H_6)$ und daß das B_2H_8 dann in $B_2H_6 + H_2$ zerfällt, in Übereinstimmung mit der WIBERG'schen Hypothese.

Die Hydrolyse des $K_2(B_2H_6)$ haben wir eingehend untersucht. Die sich schnell vollziehende hydrolytische Zersetzung durch Salzsäure unter Bildung von Kaliumchlorid, Borsäure und dem siebenfachen Volum Wasserstoff, sowie ihre Anwendung für die Analyse des Salzes wurden bereits besprochen.

Auch die Behandlung mit Wasser führt letzten Endes zu vollständiger Hydrolyse:



wobei sieben Moleküle Wasserstoff entwickelt werden und das Bor in seine positiv-dreiwertige Form übergeht. Die Zersetzung mit Wasser erfolgt aber verhältnismäßig langsam und stufenweise.

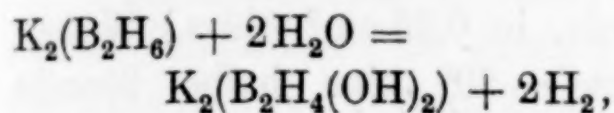
$K_2(B_2H_6)$ löst sich in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht auf; gleichzeitig beginnt eine lebhafte Wasserstoffentwicklung. Die Wiedergewinnung von unverändertem Diborankalium durch Eindampfen der Lösung ist daher unmöglich. Dagegen läßt sich die Lösung zur Trockene bringen, nachdem etwa die ersten beiden Moleküle Wasserstoff entstanden sind (erste Stufe). Eine weitere Stufe tritt nach Freiwerden von sechs Molekülen Wasserstoff auf (zweite Stufe). Die Endstufe der Hydrolyse führt dann unter Entwicklung des siebenten, letzten Wasserstoffmoleküls zum Kaliummetaborat.

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse und die Ausbildung der Reaktionsstufen hängen in hohem Grade vom p_H der Lösung ab. Mit steigender Basizität verlangsamt sich die Hydrolyse, und die Zwischenstufen prägen sich schärfer aus, was besonders für die zweite gilt. Setzt man der wäßrigen Lösung Alkalihydroxyd oder Ammoniak hinzu, so hört die Gasentwicklung nach Entstehung von sechs Molekülen Wasserstoff praktisch auf; es bedarf dann der Zugabe von Säure, um die Hydrolyse bis zur Endstufe zu treiben. Das $K_2(B_2H_6)$ subl. wird unter Zurücktretten der Zwischenstufen etwas schneller hydrolysiert als das nichtsublimierte Präparat. Letzteres enthält wohl kleine, bei der Analyse nicht auffallende Beimengungen, wahrscheinlich Spuren freien Alkalis, die die Reaktionsgeschwindig-

keit verringern. Doch macht sich auch bei der Hydrolyse des $K_2(B_2H_6)$ subl. besonders die zweite Zwischenstufe noch bemerkbar, wie Fig. 2 zeigt, die die Wasserstoffentwicklung [19,3 mg Salz und $0,3 \text{ cm}^3$ (flüss.) Wasser bei Zimmertemperatur] in Abhängigkeit von der Hydrolysendauer wiedergibt und das Vorhandensein von drei Kurvenästen erkennen läßt. Insgesamt entstanden etwas mehr als sieben Moleküle Wasserstoff (vgl. das hierüber oben Gesagte).

Die erste Stufe der Hydrolyse entspricht dem Eintritt von zwei Sauerstoffatomen in das $K_2(B_2H_6)$. Es war von vornherein wahrscheinlich, daß es sich da-

bei um die Reaktion



Bildung des Dioxy-Diborankaliums, handelt. Diese Verbindung ist identisch mit dem schon erwähnten Salz, das wir früher (vgl. Anm. 2, S. 230) aus Kalilauge und B_2H_6 oder B_4H_{10} dargestellt, damals „ $KOBH_3$ “ formuliert und „Kaliumhypoborat“ genannt hatten und das später von WIBERG¹⁾ als $K_2(B_2H_4(OH)_2)$ gedeutet worden war.

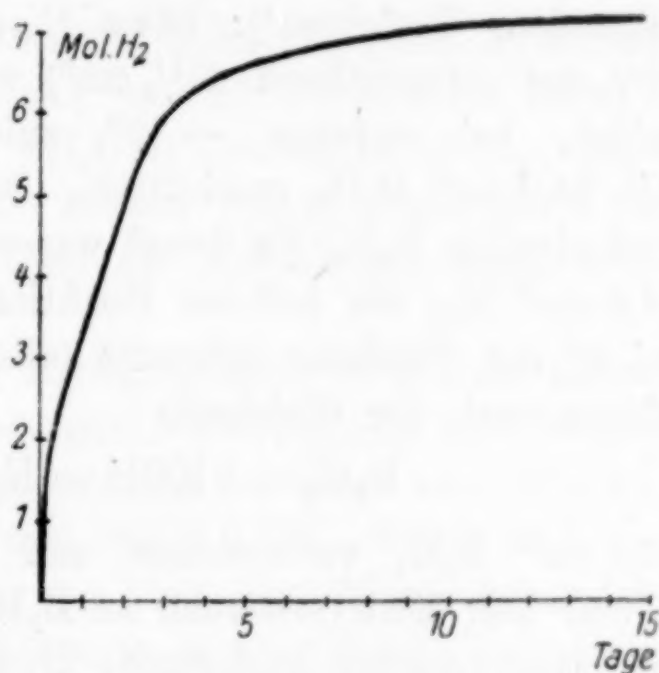


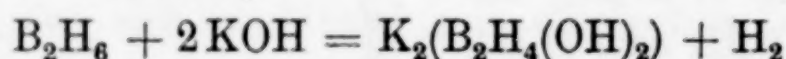
Fig. 2. Wasserstoffentwicklung bei der Hydrolyse des $K_2(B_2H_6)$ subl.

Die Reindarstellung aus $K_2(B_2H_6)$ und Wasser stößt auf Schwierigkeiten, weil die Hydrolyse leicht über diese erste Stufe hinausgeht. Als wir $63,5 \text{ mg} = 13,4 \text{ cm}^3$ $K_2(B_2H_6)$ mit 1 cm^3 (flüss.) Wasser in der V.-A. bei 0° zusammenbrachten und die Lösung schnell eindampften, waren bereits $39,4 \text{ cm}^3$ H_2 statt der für $2H_2$ berechneten $26,8 \text{ cm}^3$ entstanden. Der feste Rückstand machte trotzdem unter dem Mikroskop einen ziemlich einheitlichen Eindruck: quadratische, optisch isotrope, reguläre Plättchen, die nur an den Kanten, infolge fortgeschrittener Hydrolyse, zwischen gekreuzten Nicols aufhellten.

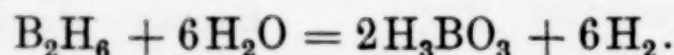
Am besten läßt sich die Dioxyverbindung gewinnen, wenn man das $K_2(B_2H_6)$ in ganz wenig Wasser löst und die Lösung im Vakuumexsikkator bei 10–15 mm Druck über Phosphorpentoxyd zur Trockene bringt. a) $20,8 \text{ mg}$ $K_2(B_2H_6)$, in drei Tropfen Wasser gelöst usw.

¹⁾ E. WIBERG, l. c., S. 215.

und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, vermehrten ihr Gewicht auf 26,5 mg [ber. für $K_2(B_2H_4(OH)_2)$ 27,1 mg]. b) 17,4 mg $K_2(B_2H_6)$ subl. gaben, ebenso behandelt, 26,5 mg (ber. 25,4 mg). Die so erhaltenen Kristalle glichen den vorher beschriebenen, waren nur größer, besser ausgebildet und einheitlicher. Sie lösten sich in Alkohol [Unterschied vom $K_2(B_2H_6)$]. Hierin wie in allen ihren Reaktionen, z. B. auch der Bildung des schwarzen Ni_2B , stimmten sie mit dem „Kaliumhypoborat“ überein. Zur kristallographischen Vergleichung stellten wir auch dieses noch einmal dar, und zwar, weil uns B_4H_{10} nicht zur Verfügung stand, aus B_2H_6 und Kalilauge nach folgendem Verfahren¹⁾: Etwa $\frac{1}{10}$ g reinstes Ätzkali (KOH-Gehalt: 99 $\frac{1}{2}$ mg entsprechend 40 $\frac{1}{2}$ cm³) wurde, in 0,25 cm³ (flüss.) Wasser gelöst, bei anfangs -40° , zuletzt -20° eine halbe Stunde mit 34,8 cm³ B_2H_6 geschüttelt. Nach Entfernen von 11,8 cm³ unverändertem B_2H_6 (23,0 cm³ waren also in Reaktion getreten) und 34,6 cm³ H_2 , die bei der Reaktion entstanden, wurde die Lösung bei 0° zur Trockene gebracht (alles in der V.-A.). 40 $\frac{1}{2}$ cm³ KOH hätten nach der Gleichung



20,3 cm³ B_2H_6 verbrauchen und dabei auch 20,3 cm³ H_2 geben sollen. Der Mehrverbrauch an B_2H_6 (2,7 cm³) erklärt sich durch die die Hauptreaktion begleitende Hydrolyse eines Teiles des so wasserempfindlichen B_2H_6 :



Die Hydrolyse von 2,7 cm³ B_2H_6 mußte $6 \times 2,7 = 16,2$ cm³ H_2 liefern, so daß im ganzen $20,3 + 16,2 = 36,5$ cm³ H_2 zu erwarten waren, während 34,8 cm³ gefunden wurden, eine Übereinstimmung, die bewies, daß die Hauptreaktion der ersten Gleichung entsprach.

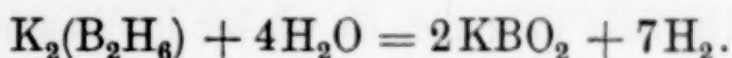
Das so hergestellte $K_2(B_2H_4(OH)_2)$ bestand aus gut ausgebildeten, rechteckigen, optisch isotropen Kristallen neben einer viel kleineren Menge doppelbrechender Kriställchen. An der Gleichheit dieses Präparates mit dem aus $K_2(B_2H_6)$ hydrolytisch gewonnenen war nicht zu zweifeln. Die Kristalle lösten sich auch in Alkohol und gaben die erwähnten Reaktionen. Wurden sie auf Ton mit wenig kaltem Wasser gewaschen, so waren sie nicht mehr hygroskopisch; die an früheren Präparaten beobachtete Wasseranziehung rührte

¹⁾ Wir beschreiben die Darstellung aus B_2H_6 , weil man ihr wegen der leichteren Zugänglichkeit des B_2H_6 wohl auch sonst vor derjenigen aus B_4H_{10} den Vorzug geben wird.

offenbar von einem kleinen KOH-Gehalt her. Auch die röntgenoptische Untersuchung bestätigte die Gleichheit beider Präparate.

Diese erste Hydrolysenstufe verläuft wohl so, daß in der wäßrigen Lösung zunächst eine Spaltung des $K_2(B_2H_6)$ in Alkalihydroxyd und Säure erfolgt: $K_2(B_2H_6) + 2H_2O = 2KOH + H_2(B_2H_6)$. Die Säure zerfällt, wie bereits oben ausgeführt wurde, nach $B_2H_6 = B_2H_3 + H_2$. Das B_2H_3 reagiert dann nach $B_2H_3 + 2KOH = K_2(B_2H_4(OH)_2) + H_2$.

Die Endstufe der $K_2(B_2H_6)$ -Hydrolyse sei vorweggenommen. Als ihr Produkt war Kaliummetaborat zu erwarten:



Über dieses Salz ist bisher nicht viel bekannt. Nach A. ATTERBERG¹⁾ kristallisiert als einziges Borat vom Atomverhältnis 1 K : 1 B aus alkalischer Lösung $2KBO_2, 3H_2O$ in dichten Blättchen. Nach einer Gleichgewichtsstudie über die Borate von M. DUKELSKI²⁾ hat es die Formel $2KBO_2, 2\frac{1}{2}H_2O$. Über die Kristallform sagen beide Arbeiten nichts.

Unsere Versuche: a) 17,4 mg $K_2(B_2H_6)$ subl. in Wasser gelöst; die Lösung an freier Luft eingedunstet; Behandlung mit Wasser wiederholt, bis das Gewicht des Rückstandes konstant war: 36,4 mg; ber. für $2KBO_2, 2\frac{1}{2}H_2O$ 34,3 mg, für $2KBO_2, 3H_2O$ 35,8 mg. b) 53,0 mg = 11,2 cm³ $K_2(B_2H_6)$ in der V.-A. mit Wasser behandelt, bis die Wasserstoffentwicklung aufhörte; nach einer Woche hatten sich 70,5 cm³ H_2 gebildet (ber. für vollständige Hydrolyse: 67,2 cm³); die Lösung zur Trockene gebracht; Rückstand in Wasser gelöst; Lösung an freier Luft eingedunstet usw. wie bei a); Endgewicht: 113,7 mg; ber. für $2KBO_2, 2\frac{1}{2}H_2O$ 104,5 mg, für $2KBO_2, 3H_2O$ 109,4 mg. c) 20,7 mg $K_2(B_2H_6)$ auf dem Wasserbad hydrolysiert, im übrigen wie bei b) behandelt; Endgewicht: 42,8 mg; ber. für $2KBO_2, 3H_2O$ 42,5 mg. Die gefundenen Gewichtszunahmen sprechen für die Formel $2KBO_2, 3H_2O$. d) 9,6 mg $K_2(B_2H_6)$ im Platintiegel bei 100° hydrolysiert; Lösung eingedampft; Rückstand entwässert und bis zur Gewichtskonstanz geglüht; Endgewicht der glasig erstarrten Substanz: 15,1 mg (ber. für KBO_2 : 14,8 mg); Bortitration: 2,1 mg B (ber. 2,0 mg).

¹⁾ A. ATTERBERG, Öfvers. af K. Vetensk. Akad. Förh., Stockholm, 6 (1874), 16; vgl. „Handbuch d. anorgan. Chemie“ von GMELIN-KRAUT, 6. Aufl. II, 1 (1886), 919. Kurzer Bericht: Z. anorg. Chem. 48 (1906), 367.

²⁾ M. DUKELSKI, Z. anorg. Chem. 50 (1906), 38. Die 8. Auflage des „Gmelin“, Teil 13 „Bor“, S. 92, gibt irrtümlicherweise als Formel des Salzes $KBO_2, 2\frac{1}{2}H_2O$ an.

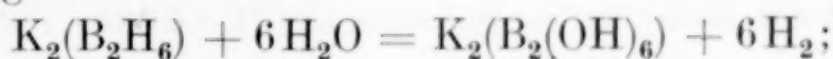
Die bei a) bis c) erhaltenen Lösungen reduzierten natürlich Permanganat nicht und gaben auch keine „Hypoborat“-Reaktionen. Beim Eindunsten blieb zunächst eine glasig-zähe Masse zurück, aus der sich manchmal sechseitig-tafelige, doppelbrechende Kriställchen, manchmal undeutlich-kristallinische kugelige, ebenfalls doppelbrechende Kristallnester ausschieden, gelegentlich auch beide nebeneinander. Bei mehrmaligem Behandeln mit wenig Wasser und neuem Kristallisieren traten auch größere, balkenförmige, doppelbrechende Kristalle auf. Das Ergebnis war das gleiche, wenn das durch Erhitzen entwässerte Salz (Versuch d) wieder in Wasser aufgenommen wurde. Ähnlich verhielten sich Lösungen, die wir durch Mischen von Kaliumhydroxyd- und Borsäurelösungen mit dem Atomverhältnis 1 K : 1 B herstellten. Die röntgenoptischen Ergebnisse bestätigten einerseits das Auftreten verschiedener Salzformen, andererseits die Übereinstimmung unserer (bei Gegenwart von etwas Ammoniak dargestellten) Endhydrolysenprodukte mit den aus Kalilauge und Borsäure gewonnenen. Was im Einzelfalle aus den Lösungen auskristallisiert, hängt augenscheinlich vom p_H , von der Temperatur und von Zufälligkeiten der ersten Kristallbildung ab. Ein näheres Studium dieser Verhältnisse lag außerhalb unseres Arbeitsplanes.

Die zweite Stufe der $K_2(B_2H_6)$ -Hydrolyse ist mit der Entwicklung von sechs Molekülen Wasserstoff verbunden und prägt sich, wie erwähnt, bei dem nicht sublimierten $K_2(B_2H_6)$ deutlicher aus als bei dem $K_2(B_2H_6)$ subl. Doch war sie auch bei jenem zu wenig scharf, als daß sie die Gewinnung des Hydrolysenproduktes in fester, einigermaßen reiner Form erlaubt hätte. Dagegen ließ sich diese Hydrolysenstufe festhalten, wenn man die Lösung stärker basisch machte, als sie es von selbst war. Eine Lösung, die sich aus $29,1 \text{ mg} = 6,15 \text{ cm}^3 K_2(B_2H_6)$, 4 mg Ätzkali und 2 cm^3 (flüss.) Wasser zusammensetzte, hatte nach 14 Wochen $35,9 \text{ cm}^3 H_2$ (davon $30,8 \text{ cm}^3$ in den ersten sechs Wochen) entwickelt (ber. für $6 H_2$: $36,9 \text{ cm}^3$). Als dann überschüssiger Chlorwasserstoff hinzudestilliert wurde, entstanden schnell $7,9 \text{ cm}^3 H_2$. Gesamtmenge: $43,8 \text{ cm}^3 H_2$; ber. für $7 H_2$: $43,0 \text{ cm}^3$. Ähnlich wirkte eine Erhöhung des p_H durch Zugeben von etwas Ammoniak: $25,7 \text{ mg} = 5,4 \text{ cm}^3 K_2(B_2H_6)$ wurden in 1 cm^3 (flüss.) Wasser und 15 cm^3 (12 mg) NH_3 gelöst. Nach 30 Tagen waren $30,0 \text{ cm}^3 H_2$ (in den letzten fünf nur $0,5 \text{ cm}^3$) entstanden, und die Gasentwicklung hatte beinahe aufgehört; für $6 H_2$ berechneten sich $32,4 \text{ cm}^3$. Das Produkt dieser zweiten Hydrolysen-

stufe in einigermaßen einheitlicher, fester Form zu erhalten, gelang nicht. Beim schnellen Eindunsten der zuletzt entstandenen, ammoniakhaltigen Lösung im Vakuum über Phosphorpentoxyd, wobei das schützende Ammoniak verschwand, hinterblieb ein Rückstand, der nach der beobachteten Gewichtszunahme und nach der röntgenoptischen Untersuchung schon fast ganz aus Metaborat bestand; Endgewicht: 52,3 mg, berechnet für $2\text{KBO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$: 52,8 mg.

Die nach Entwicklung von 6H_2 erhaltenen Lösungen reduzierten noch stark Permanganat, gaben die „Hypoborat“-Reaktionen und lieferten mit Säure sofort die für die vollständige Hydrolyse noch fehlende Wasserstoffmenge. Aus der Tatsache, daß diese Hydrolysenstufe nach Entwicklung von 6H_2 eintritt und daß bei der folgenden letzten Stufe nur noch 1H_2 entsteht, muß man schließen, daß die B—B-Bindung auch bei der zweiten Hydrolysenstufe noch erhalten bleibt und erst mit der Bildung des siebenten und letzten Moleküls H_2 gesprengt wird, indem das Bor in seine positiv-dreiwertige Form übergeht. Die „Hypoborat“-Reaktionen sind offenbar an die B—B-Bindung geknüpft.

Die zweite Hydrolysenstufe vollzieht sich wohl zunächst nach der Gleichung



doch ist wenig wahrscheinlich, daß ihr Produkt wirklich dieses Hexaoxy-Diborankalium ist. Nach WIBERG entspricht das im $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ anzunehmende B_2H_6 -Ion dem Äthan¹⁾:



Werden im C_2H_6 die H-Atome durch OH-Gruppen ersetzt, so spaltet sich bekanntlich Wasser ab, sobald mehr als ein OH an einem C-Atom sitzt (vgl. Acetaldehyd, Essigsäure, Oxalsäure). Demgemäß dürfte es auch beim B_2H_6 kaum mehrere OH-Gruppen an einem B-Atom geben, und statt $\text{K}_2(\text{B}_2(\text{OH})_6)$ wird $\text{K}_2(\text{B}_2(\text{OH})_2\text{O}_2)$ auftreten.

Der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft danken wir für die Unterstützung, die sie unserer Arbeit zuteil werden ließ.

Zusammenfassung: Aus KOH-freiem, im Vakuum hergestelltem K-Amalgam und B_2H_6 wird reines $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ gewonnen

¹⁾ Allgemein ein negativ geladenes Boratom B^- dem neutralen Kohlenstoffatom; beide besitzen bei wenig verschiedenem Volum je vier Valenzelektronen.

(erste Isolierung eines Boran-Alkalisalzes). Das regulär kristallisierende Salz sublimiert bei 400° teilweise unzersetzt; teilweise zerfällt es unter Entwicklung von Wasserstoff, Abdestillieren von Kalium und Entstehung eines Rückstandes der Formel $K_2B_4H_4$. Einwirkung von HBr führt einerseits zur Rückbildung von B_2H_6 , andererseits zur Substitution von H durch Br . Bei der Hydrolyse des $K_2(B_2H_6)$ entstehen nacheinander: 1. $K_2(B_2H_4(OH)_2)$, das ebenfalls regulär kristallisiert und von uns schon früher aus B_2H_6 und Kalilauge erhalten worden war; 2. $K_2(B_2(OH)_6)$ oder wahrscheinlicher $K_2(B_2(OH)_2O_2)$; 3. Kaliummetaborat.

Die Untersuchung wirft Licht auf das noch wenig bekannte Gebiet der „Hypoborate“.

In den folgenden Mitteilungen berichten wir über die Salze $K_2(B_4H_{10})$ und $K_2(B_5H_9)$, E. SCHWARZ v. BERGKAMPF über die röntgenoptische, L. und W. KLEMM über die magnetochemische Untersuchung des $K_2(B_2H_6)$ und des $K_2(B_2H_4(OH)_2)$, E. WIBERG über damit zusammenhängende Strukturfragen.

Karlsruhe, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Oktober 1935.

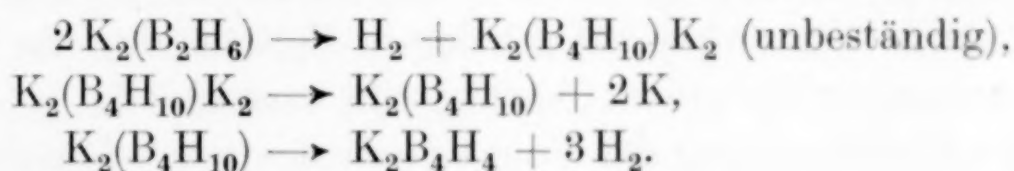
Borwasserstoffe

XXI. Mitteilung¹⁾:

Zur Kenntnis der Kaliumverbindungen des B_4H_{10} und des B_5H_9

VON ALFRED STOCK, FRITZ KURZEN UND HANS LAUDENKLOS

In der vorstehenden Mitteilung wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die thermische Zersetzung des Diborankaliums, $K_2(B_2H_6)$, die bei 400° unter Freiwerden von Wasserstoff und Abdestillieren von Kalium einen nichtflüchtigen Rückstand der Formel $K_2B_4H_4$ ergibt, über das Kaliumsalz des Tetraborans, $K_2(B_4H_{10})$, geht:



Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, stellten wir nach dem beim Diboransalz angewendeten Verfahren das Tetraborankalium her und untersuchten dessen Verhalten beim Erhitzen.

Auch beim B_4H_{10} war bisher noch keine Alkaliverbindung isoliert, sondern es war lediglich nachgewiesen worden, daß die Einwirkung von überschüssigem B_4H_{10} auf Natriumamalgam zu einem Salze der Formel $Na_2(B_4H_{10})$ führt²⁾, während bei Natriumüberschuß wahrscheinlich natriumreichere Verbindungen entstehen.

Die Darstellung des B_4H_{10}

Sie erfolgte wie früher³⁾ aus Magnesiumborid und Säure, nur daß statt Salzsäure Phosphorsäure genommen wurde, die eine bessere Boranausbeute gibt⁴⁾. Bei der Herstellung des Magnesiumborides aus Magnesium (Marke FF 21) und Borsäureanhydrid („kieselsäurefrei“) zeigte sich, wie wichtig der Verteilungsgrad des B_2O_3 ist. Wir benutzten ein Präparat, das früher anstandslos mit dem Magnesium

¹⁾ XX. Mitteilung: vorstehend.

²⁾ A. STOCK, E. WIBERG u. H. MARTINI, Ber. **63** (1930), 2929.

³⁾ Vgl. A. STOCK, „Hydrides of Boron and Silicon“, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1933.

⁴⁾ E. WIBERG u. K. SCHÜSTER, Ber. **67** (1934), 1807.

reagiert, inzwischen aber einige Jahre verschlossen gestanden hatte. Es war jetzt in keiner Weise, weder durch Trocknen über Phosphor-pentoxyd, noch durch Änderung der Mischungsverhältnisse zur richtigen Reaktion mit Magnesium zu bringen. Offenbar hatten sich die Teilchen beim Aufbewahren durch Feuchtigkeitsaufnahme vergrößert. Nachdem das Oxyd durch ein Sieb von 4000 Maschen/cm² getrieben war, auf dem etwa ein Viertel zurückblieb, reagierte es mit dem Magnesium wieder glatt unter Erglühen. Ähnliche Erfahrungen machten wir mit einem neu bezogenen Präparat.

Wir zersetzten 635 g Magnesiumborid. Die mechanische Einwurfvorrichtung wurde jedesmal mit etwa 120 g Borid beschickt, die in 4 Stunden in die Säure [10 l-Kolben mit 6 l 8n-Phosphorsäure ($D = 1,4$)] fielen. Diese wurde während der Zersetzung auf 75° gehalten; bei tieferer Temperatur trat zu starke Schaumbildung auf. Das Rohkondensat durchstrich, während es zur Fraktionierung und Reindarstellung des B_4H_{10} in die Hochvakuumapparatur überdestilliert wurde, ein auf -80° gehaltenes U-Rohr, das die Hauptmenge der weniger flüchtigen Bestandteile zurückhielt.

Bei der Fraktionierung des Rohgases stießen wir auf unerwartete Schwierigkeiten, die, wie sich herausstellte, dadurch verursacht wurden, daß es mehr Kohlendioxyd als gewöhnlich enthielt¹⁾. Durch fraktionierte Kondensationen nach der früheren Vorschrift²⁾ ließen sich die Silane in den Vor- und Nachläufen im wesentlichen entfernen. Bei der Fortsetzung der Fraktionierung machte aber die Reinigung des B_4H_{10} wegen des hohen CO_2 -Gehaltes keine Fortschritte. Wie wir jetzt feststellten, entmischt sich die Lösung von CO_2 in B_4H_{10} bei niedrigen Temperaturen: sie trübt sich und scheidet eine aus fast reinem CO_2 bestehende Phase in flüssiger, unterhalb -85° in fester Form aus, so daß das CO_2 , obwohl weit flüchtiger als das erst bei $+18^\circ$ siedende B_4H_{10} , nicht mehr vor diesem weg-siedet. Andererseits ist die Löslichkeit von CO_2 in B_4H_{10} bei tiefen Temperaturen so beträchtlich, daß sich im -125° -Bad immer wieder nur stark CO_2 -haltiges B_4H_{10} kondensiert. Wir änderten deshalb die Fraktionierungsbedingungen: D in 2 Stunden von -110° auf

¹⁾ Das CO_2 wird von dem Magnesiumborid beim Pulvern und Sieben aus der Luft aufgenommen. Es empfiehlt sich, den Carbonatgehalt durch Fernhalten von Kohlendioxyd beim Handhaben des Borides möglichst klein zu halten.

²⁾ Sechs Fraktionierungen; das Destillationsgut (D) im Laufe mehrerer Stunden von -160° (bei den späteren Destillationen -110°) auf -90° gebracht; Vorlagen: I. -100° , II. -125° , III. -185° (flüssige Luft). Die B_4H_{10} -Fraktionen (II) wurden weiter fraktioniert.

—95°; Vorlagen: I. — 110°, II. — 120°, III. — 185°. Jetzt kondensierte sich in I CO₂-armes B₄H₁₀, aus dem sich durch langsame fraktionierte Destillation aus einem — 80°-Bad heraus und durch Absiedenlassen der flüchtigsten Anteile (A) aus den ersten Fraktionen ein schon ziemlich einheitliches B₄H₁₀ gewinnen ließ: 2,4 cm³ (flüss.) = 560 cm³ Gas¹⁾; Tension bei — 38° 68—58 mm (reines B₄H₁₀: 60 mm). In II befanden sich 0,45 cm³ (flüss.) eines CO₂-B₄H₁₀-Gemisches (— 38°-Tension: 208 mm), das bei — 90° etwa 0,1 cm³ festes Kohlendioxyd ausschied, während sich bei höherer Temperatur zwei flüssige Schichten bildeten. Die erwähnten flüchtigeren Anteile (A) wurden vereinigt [1,1 cm³ (flüss.)] und wie oben (I. — 110°, II. — 120°, III. — 185°) fraktioniert kondensiert. Dabei erhielten wir in I noch 0,8 cm³ (flüss.) ziemlich reines B₄H₁₀, so daß dessen Gesamtmenge 3 cm³ (flüss.) überstieg. Durch weitere Fraktionierungen ähnlicher Art ließen sich daraus 630 cm³ B₄H₁₀ von großer Reinheit isolieren. Die — 38°-Tensionen der Fraktionen des Endpräparates lagen zwischen 61 und 59 mm, die Schmelzpunkte bei — 120,7° bis — 119,7°, während wir früher an reinstem B₄H₁₀ — 120,0° bis 119,7° gefunden hatten. Die schnelle Selbstzersetzung dieses Boranes verwischt die physikalischen Konstanten etwas.

An CO₂ isolierten wir schließlich 60 cm³, die von Barytlösung unter Carbonatbildung praktisch vollständig (0,3 cm³ Gasrest) absorbiert wurden.

Die B₄H₁₀-Ausbeute hatte sich durch Anwendung der Phosphorsäure für die Boridzersetzung sehr verbessert: hier aus 635 g Borid 630 cm³ B₄H₁₀, früher mit Salzsäure aus 4200 g Borid 2500 cm³ B₄H₁₀.

Wir mußten wieder bestätigen, daß die B₄H₁₀-Darstellung äußerst mühselig und zeitraubend ist. Leider hat sich, wenigstens für die Gewinnung von größeren Mengen, noch kein besserer Weg finden lassen. Braucht man nur wenig, einige Kubikzentimeter, so kann man das Tetraboran, wie W. MATHING neuerdings fand, durch thermische Zersetzung von B₂H₆ leichter bekommen. Hierüber soll Näheres in anderem Zusammenhange mitgeteilt werden.

Ein neuer vergeblicher Versuch, auf andere Weise zum B₄H₁₀ zu gelangen, sei noch kurz erwähnt. Wir stellten nach dem für die Darstellung des B₂H₆ empfohlenen Verfahren²⁾ durch Einwirkung der elektrischen Entladung auf ein Gemisch von BBr₃ und Wasserstoff ein Gas her, das neben Wasserstoff, HBr und unverändertem

¹⁾ Alle Gasvolumen sind auf 0°, 760 mm reduziert.

²⁾ A. STOCK u. W. SÜTTERLIN, Ber. 67 (1934), 407.

BBr_3 größere Mengen $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$ enthielt, leiteten es sofort, ehe das $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$ Zeit hatte, sich in B_2H_6 und BBr_3 zu verwandeln, über zerkleinertes Natriumamalgam und wuschen es danach schnell mit Wasser. Wir hofften, daß sich aus dem $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$ und dem Natrium B_4H_{10} bilden werde, wie bei der von uns früher untersuchten Reaktion zwischen $\text{B}_2\text{H}_5\text{J}$ und Amalgam¹⁾, und daß man das B_4H_{10} als das wasserbeständigste der Reaktionsprodukte isolieren könne. Es ließ sich zwar die Entstehung von B_4H_{10} nachweisen, doch leider nur in so kleiner Menge, daß die Reaktion praktisch nicht zu brauchen ist.

Die Reaktion zwischen B_4H_{10} und Kaliumamalgam

Apparatur und Arbeitsweise waren die in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen. Wegen der schon bei Zimmertemperatur beträchtlichen Selbstzersetzung des B_4H_{10} verlief die Reaktion hier nicht so eindeutig und einheitlich wie beim B_2H_6 .

93,8 cm³ B_4H_{10} , d. i. ein Überschuß an B_4H_{10} , wurden mit dem aus 0,20 g Kalium (entsprechend 115 cm³ K)²⁾ und 10 cm³ (flüss.) Quecksilber hergestellten flüssigen Amalgam 48 Stunden lang bei etwa 25° geschüttelt. Schon bei der ersten Berührung zwischen beiden Stoffen setzte die Reaktion ein, indem sich das Amalgam mit einer grauen Haut bedeckte und sich aufblähte. Nach zweitägigem Schütteln befand sich im Gefäß leicht bewegliches Quecksilber; die Wandung war mit einem dicken grauen Belag überzogen. Die flüchtigen Reaktionsprodukte wurden nach Abpumpen des vorhandenen Wasserstoffes (14,8 cm³) in der Vakuumapparatur in der üblichen Art durch fraktionierte Kondensation usw. untersucht; ihr Gesamtvolum betrug 34,1 cm³. Temperaturen der Vorlagen bei der Fraktionierung: I. — 95°, II. — 140°, III. — 185°. Es fanden sich:

In III: 11,9 cm³ B_2H_6 ; die Tensionen stimmten mit denen des reinen B_2H_6 überein.

In II: 14,6 cm³ unverändertes B_4H_{10} ; — 38°-Tension 57,5 mm statt 60 mm.

In I: 7,6 cm³ eines Gemisches von B_5H_9 und B_5H_{11} . 0°-Tensionen der Fraktionen: 68—63 mm (B_5H_9 : 66 mm, B_5H_{11} : 53 mm). Analyse durch vollständige Hydrolyse

¹⁾ A. STOCK u. E. POHLAND, Ber. 59 (1926), 2225.

²⁾ Wir geben wieder die Mengen auch nicht gasförmiger Stoffe der leichteren stöchiometrischen Vergleichbarkeit halber als cm³ Normalgas an. Wo nichts anderes erwähnt, beziehen sich die Volume auf Gas.

zu Borsäure und Wasserstoff mittels zweitägigen Erhitzens mit 2 cm³ (flüss.) Wasser auf 100°: entwickelt 92,4 cm³ H₂; gefunden 18,34 mg B entspr. 38,0 cm³ B. Hiernach lag ein Gemisch von 6,1 cm³ B₅H₉ und 1,5 cm³ B₅H₁₁ vor, für das sich 92,7 cm³ Hydrolysen-H₂ und 38,0 cm³ B berechnen.

An flüchtigen Reaktionsprodukten waren also nachgewiesen:

	cm ³ B	cm ³ H
14,8 cm ³ H ₂	—	29,6
11,9 cm ³ B ₂ H ₆	23,8	71,4
14,6 cm ³ B ₄ H ₁₀	58,4	146,0
6,1 cm ³ B ₅ H ₉	30,5	54,9
1,5 cm ³ B ₅ H ₁₁	7,5	16,5
Zusammen	120	318

entsprechend etwa 30 cm³ B₄H₁₀. Von den benutzten 94 cm³ B₄H₁₀ waren also etwa 64 cm³ bei der Reaktion in nichtflüchtige Form übergegangen. An Kalium hatten wir 115 cm³ angewendet. Aus dem Versuch ist zu schließen:

1. Das Kalium-Tetraboran hat die dem Na-Salz entsprechende Formel K₂(B₄H₁₀).

2. In nichtflüchtige Form ist etwas mehr (etwa 6 cm³) B₄H₁₀ übergegangen, als der Bildung des Salzes K₂(B₄H₁₀) entspricht. Dies ist wahrscheinlich (vgl. die späteren Erhitzungsversuche) auf Adsorption von B₄H₁₀, teilweise auch auf den Selbstzerfall des B₄H₁₀ zurückzuführen, der in 48 Stunden, wohl noch begünstigt durch das Schütteln mit dem Amalgam und Quecksilber, beträchtlich sein und neben Wasserstoff, B₂H₆ und anderen flüchtigen Boranen auch eine gewisse Menge nichtflüchtiger, höherer, polymerer Borhydride liefern mußte. Die weitgehende Selbstzersetzung des B₄H₁₀ wird durch das Auftreten der verhältnismäßig großen Mengen B₂H₆, B₅H₉ und B₅H₁₁ bestätigt.

3. Es ist als sicher anzunehmen, daß sich bei der Reaktion außer dem Salz K₂(B₄H₁₀) auch K₂(B₂H₆) und K₂(B₅H₉) (vgl. den letzten Abschnitt) gebildet haben. Das feste Reaktionsprodukt ist hier nicht so einheitlich wie bei der Reaktion des B₂H₆ mit Amalgam.

Bei Wiederholungen des Versuches mit wechselnden Substanzmengen verlief die Reaktion ähnlich (alle Mengen in Kubikzentimeter Gas):

Versuch	II	III	IV
Angew. K	115	172	230
„ B ₄ H ₁₀	90,5	131,5	184,2
Dauer des Schüttelns, Tage	1½	2	3
Gefunden H ₂	12,7	18,2	26,1
„ B ₂ H ₆	3,1	9,1	7,4
„ B ₄ H ₁₀	14,9	5,0	4,8
„ B ₅ H ₉	3,8	13,0	12,2
„ B ₅ H ₁₁	0,7		

In allen Fällen zersetzte sich das nicht vom Kalium gebundene B₄H₁₀ sehr weitgehend.

Wenn auch die Reaktion zwischen B₄H₁₀ und Kaliumamalgam durch diese Nebenreaktionen an Klarheit einbüßt, so ist doch zweifellos, daß sie in der Hauptsache in der Bildung des Salzes K₂(B₄H₁₀) besteht.

Erhitzen des K₂(B₄H₁₀)

Beim K₂(B₂H₆) gelang es, das Salz vom Quecksilber zu trennen, indem dessen Hauptmenge durch Abgießen, der Rest durch Erwärmen auf 250° entfernt wurde. Dies war hier nicht möglich, weil sich das K₂(B₄H₁₀) schon bei den für das Abdestillieren des Quecksilbers erforderlichen Temperaturen zersetzte. Zudem spielten wohl auch durch das Erhitzen verursachte Veränderungen der dem K₂(B₄H₁₀) beigemengten Stoffe mit und machten die Reaktion undurchsichtiger.

Zu den folgenden Versuchen diente das erste der oben beschriebenen Präparate. Nachdem das Quecksilber so weit wie möglich abgegossen war (alles im Vakuum; vgl. die vorstehende Mitteilung), wobei sich ein auf etwa 5% zu schätzender Verlust an Kaliumsalz nicht vermeiden ließ, erhitzen wir das übrige auf allmählich steigende Temperaturen. Bei etwa 120° begann eine Zersetzung unter Entwicklung von Wasserstoff, der dauernd abgepumpt wurde. Seine gesamte Menge betrug:

nach 1stündigem Erhitzen auf 130°—135°: 8 cm³;

nach 4stündigem Erhitzen auf 170°: 38 cm³ (das Quecksilber destillierte gleichzeitig kräftig ab);

nach weiterem 1stündigen Erhitzen auf 170°: 45 cm³ (die Destillation des Quecksilbers war jetzt beendet);

nach weiterem 2stündigem Erhitzen auf 170°: 49,3 cm³.

Außerhalb des Ofens hatte sich ein brauner, borähnlicher Beschlag gebildet; seine Analyse (nach Lösen in konz. Salpetersäure) ergab 1,1 cm³ B. In der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage

befand sich ein Kondensat, das in der gewohnten Weise durch Fraktionieren usw. untersucht wurde; Vorlagen: I. — 100°, II. — 140°, III. — 185°.

In I: 6,8 cm³ B₅H₉. Bei der Hydrolyse durch 4tägiges Erhitzen mit 2 cm³ (flüss.) Wasser auf 100° entstanden 81,6 cm³ H₂ (ber. 6,8 · 12 = 81,6 cm³); gefunden 16,4 mg B entspr. 33,9 cm³ B (ber. 34,0 cm³).

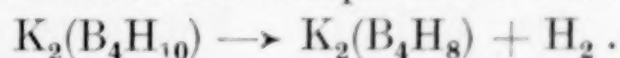
In II: 0,7 cm³ B₄H₁₀. Gefunden (Analyse wie bei I): 8,0 cm³ Hydrolysen-H₂ (ber. 7,7 cm³), 1,43 mg B entspr. 3,0 cm³ B (ber. 2,8 cm³).

In III: 5,7 cm³ B₂H₆, durch Tensionsmessung auf Reinheit geprüft.

Aus der folgenden Versuchsbilanz (alles wieder in Kubikzentimetern Gas; der oben erwähnte Substanzverlust beim Abgießen des Quecksilbers ist mit 5% in Rechnung gesetzt) ergibt sich die Zusammensetzung des nichtflüchtigen Reaktionsproduktes, das als bläulich-weißes (wohl kleiner Kaliumgehalt), salzartiges Pulver beim Erhitzen zurückgeblieben war:

Vor dem Erhitzen vorhanden	109 K	243 B	591 H
Beim Erhitzen weggegangen:			
49,3 H ₂	—	—	98,6
5,7 B ₂ H ₆	—	11,4	34,2
0,7 B ₄ H ₁₀	—	2,8	7,0
6,8 B ₅ H ₉	—	34,0	61,2
Brauner Beschlag	—	1,1	—
Zusammen	—	49,3	201
Rückstand	109 K	194 B	390 H

Die Zusammensetzung entsprach also ungefähr der Formel K₂B₄H₈, und die beim Erhitzen auf 170° erfolgte, durch die Nebenreaktionen etwas verschleierte Hauptreaktion der Gleichung



Die Nebenprodukte lassen darauf schließen, daß sie im wesentlichen dem thermischen Zerfall von B₄H₁₀ entstammten, das neben dem Salz K₂(B₄H₁₀), wohl in adsorbierter Form, in der erhitzten Substanz vorhanden gewesen war.

Eine K-Bestimmung¹⁾ ergab 59,0% K; für K₂(B₄H₈) ber. 60,4%.

¹⁾ 27,1 mg Substanz in Wasser gelöst. Lösung in bedeckter Platinschale mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung erwärmt, dann eingedampft; Borsäure durch wiederholtes Eindampfen mit methylalkoholischer Salzsäure entfernt; Rückstand nach dem Trocknen bei 200° gewogen. Gef. 30,5 mg KCl entspr. 16,0 mg K.

Die Substanz zog an der Luft schnell Wasser an. Als wir für die Bestimmung des B-Gehaltes und des Hydrolysen-Wasserstoffes eine Probe mit verdünnter Salzsäure $1\frac{1}{2}$ Tage im Einschlußrohr auf 100° erhitzt hatten, zeigte sich, daß die Hydrolyse noch nicht annähernd vollständig war.

Ein Teil der Substanz, 103 mg, wurde höher erhitzt. Es war etwa ein Drittel des bei 170° gebliebenen Rückstandes, dessen Gesamtgewicht sich zu 302 mg berechnete¹⁾. Die 103 mg entsprechen $37\text{ cm}^3\text{ K}$, $66\text{ cm}^3\text{ B}$, $133\text{ cm}^3\text{ H}$. Bei 200° begann eine schwache Wasserstoffentwicklung, die sich langsam verstärkte. Gegen 350° erschienen ein Kaliumspiegel und ein etwas weniger flüchtiges weißes, salzartiges Sublimat. Die Temperatur wurde zuletzt 3 Stunden auf 450° gehalten, wobei keine Veränderungen mehr zu beobachten waren. Im Rohr blieb ein fester, gelblich-weißer Rückstand. Flüchtige Borhydride waren hier fast nicht entstanden: In der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage fand sich ein ganz geringfügiges Kondensat ($0,2\text{ cm}^3$ als Gas, nicht weiter untersucht). Das Kalium ließ sich wegen seiner größeren Flüchtigkeit vom übrigen Sublimat leicht trennen; seine Menge (in Wasser gelöst, titriert) betrug 5,6 mg entsprechend $3,2\text{ cm}^3\text{ K}$. Von dem weißen Sublimat (14,2 mg) wurden 10,4 mg durch 2tägiges Erwärmen auf 100° mit 2 cm^3 (flüss.) Wasser hydrolysiert. Es entwickelten sich dabei $16,8\text{ cm}^3\text{ H}_2$; in der Lösung fanden wir 2,3 mg B entsprechend $4,8\text{ cm}^3\text{ B}$. Eine K-Bestimmung ließ sich aus Mangel an Material nicht mehr ausführen. Nach dem Analysenergebnis und nach seinen Eigenschaften bestand das Sublimat aus $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$. Für 10,4 mg entsprechend $2,2\text{ cm}^3\text{ K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ berechnen sich $2,2 \cdot 7 = 15,4\text{ cm}^3\text{ H}_2$ und $4,4\text{ cm}^3\text{ B}$.

Der feste Rückstand war äußerst schwer zu hydrolysieren; er gab mit Salpetersäure dieselbe charakteristische Rotfärbung wie das Erhitzungsprodukt des $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$. Für seine Zusammensetzung lieferte die Versuchsbilanz die folgenden Werte:

Im Ausgangsmaterial (vgl. oben)	$37\text{ cm}^3\text{ K}$	$66\text{ cm}^3\text{ B}$	$133\text{ cm}^3\text{ H}$
Beim Erhitzen weggegangen:			
$13,8\text{ cm}^3\text{ H}_2$	—	—	27,6
5,6 mg K	3,2	—	—
14,2 mg entspr. $3,0\text{ cm}^3\text{ K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$.	6,0	6,0	18,0
Zusammen	9,2	6,0	45,6
Rückstand	28 K	60 B	87 H

¹⁾ $109\text{ cm}^3\text{ K} = 190\text{ mg}$, $194\text{ cm}^3\text{ B} = 95\text{ mg}$, $390\text{ cm}^3\text{ H} = 17\frac{1}{2}\text{ mg}$.

Diese Zahlen, die das Endglied einer Kette von Versuchsdaten und Rechnungen darstellen und deshalb mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet sind, führen für den Rückstand zur Bruttoformel $K_2B_4H_6$.

Die Bildung der Sublimate von K und $K_2(B_2H_6)$ beim letzten Erhitzen ist wohl, mindestens teilweise, dadurch zu erklären, daß das $K_2(B_4H_{10})$ von vornherein $K_2(B_2H_6)$ [neben $K_2(B_5H_9)$] enthielt, wie auch aus anderen, schon erwähnten Gründen wahrscheinlich war. Das $K_2(B_2H_6)$ mußte bei den Versuchstemperaturen teils unter Abdestillieren von Kalium zerfallen, teils unverändert sublimieren. Die Versuchsbilanz zeigt, daß die Entstehung dieser Sublimate durch Nebenreaktionen verursacht wurde. Die Hauptreaktion, die sich beim Erhitzen des bei 170° erhaltenen $K_2(B_4H_8)$ bis auf 450° abgespielt hat, bestand in einer weiteren Abspaltung von Wasserstoff. Das Verhältnis $2K : 4B$ änderte sich dabei nicht.

Alles in allem lassen sich unsere Beobachtungen mit der Annahme vereinigen, daß die thermische Zersetzung des $K_2(B_2H_6)$ über $K_2(B_4H_{10})$ führt und daß das Endprodukt der Erhitzung bei beiden Salzen das gleiche, $K_2B_4H_4$, ist. K- und B-Gehalt und auch die Reaktionen (z. B. die Rotfärbung mit HNO_3) waren dieselben. Die stärkere Abweichung im H-Gehalt läßt sich durch die von den Nebenreaktionen verursachte geringere Genauigkeit der B_4H_{10} -Versuche erklären¹⁾. Die übersichtlicheren B_2H_6 -Versuche verdienen in dieser Hinsicht mehr Vertrauen.

Das Kaliumsalz des B_5H_9

Das bei der Darstellung des $K_2(B_2H_6)$ in kleiner Menge als Nebenprodukt entstandene B_5H_9 benutzten wir zu einem vorläufigen Versuch über das Verhalten dieses Borans gegenüber Amalgam. Hierüber war bis jetzt noch nichts bekannt.

Die Arbeitsweise blieb die gleiche. $5,3 \text{ cm}^3 B_5H_9$ wurden mit dem aus $0,10 \text{ g K}$ ($57,5 \text{ cm}^3 K$, d. i. ein großer Überschuß) und 5 cm^3 (flüss.) Quecksilber hergestellten Amalgam bei Zimmertemperatur 16 Stunden lang geschüttelt. Danach war das B_5H_9 verschwunden. An Flüchtigem fanden sich nur $0,2 \text{ cm}^3$ Wasserstoff. Auf dem leicht fließenden Amalgam schwamm ein grauschwarzes Pulver. Nach möglichst vollständigem Abgießen des Amalgams

¹⁾ Ein unbekannter Faktor ist dabei auch das Verhalten des $K_2(B_5H_9)$, durch welches das Tetraborankalium verunreinigt sein mußte, beim höheren Erhitzen.

erhitzten wir den Rückstand allmählich, zuletzt 3 Stunden auf 265° im Hochvakuum, so daß alles Quecksilber und auch alles metallische Kalium wegdestillierten. Das Quecksilber verflüchtigte sich schon bei 200° flott, das Kalium bei 220 — 260° . In der letzten Stunde war keine Änderung mehr zu beobachten. An flüchtigen Reaktionsprodukten traten nur $2,3\text{ cm}^3$ Wasserstoff auf und zwar schon zu Anfang des Erhitzens, bei etwa 200° , offenbar als Folge einer geringen, durch die unvermeidlichen Spuren Wasser hervorgerufenen Hydrolyse.

Das zurückgebliebene B_5H_9 -Kalium war ein leicht gelbstichiges, weißes Pulver. Es roch an der Luft ganz schwach nach Borwasserstoff und löste sich in Wasser leicht ohne Wasserstoffbildung mit alkalischer Reaktion. Die Lösung entwickelte beim Ansäuern lebhaft Wasserstoff, der infolge eines kleinen Borhydridgehaltes höchst widerlich (anders als B_2H_6) roch. Sie reduzierte Kaliumpermanganat sofort in der Kälte; die charakteristische, bei den Lösungen von $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ und $\text{K}_2(\text{B}_4\text{H}_{10})$ auftretende Reaktion mit Nickelsalzlösung, Fällung des schwarzen Ni_2B , gab sie nicht.

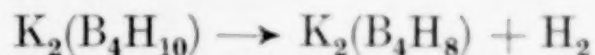
Die Analyse zeigte, daß das Salz die Formel $\text{K}_2(\text{B}_5\text{H}_9)$ hatte. $25,7\text{ mg}$ Substanz wurden in einer Platinschale in Wasser gelöst. $51,6\%$ der Lösung (entsprechend $13,3\text{ mg}$ Substanz) dienten zur Bor-, der Rest ($12,4\text{ mg}$ Substanz) zur Kaliumbestimmung. Erstere wurde nach Oxydation mit heißer Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd, Zerstören des letzteren durch Alkalizusatz, Wiederansäuern mit Salpetersäure usw. in der üblichen Weise titrimetrisch ausgeführt. Gefunden: $5,6\text{ mg B}$; berechnet: $5,1\text{ mg B}$. Zur Kaliumbestimmung säuerten wir die Lösung mit Salzsäure an, erhitzten sie mehrere Tage auf dem Wasserbad, dampften sie ein, vertrieben die Borsäure durch mehrmaliges Abrauchen mit methylalkoholischer Salzsäure und wogen das bei 200° getrocknete KCl . Gef. $6,45\text{ mg K}$; ber. $6,9\text{ mg K}$.

Dieser erste Versuch lehrte, daß sich das Pentaboran-Kalium $\text{K}_2(\text{B}_5\text{H}_9)$ ganz besonders glatt in reiner Form herstellen läßt und daß es zu weiterer Untersuchung einladet.

Zusammenfassung

Ähnlich wie $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ wurde $\text{K}_2(\text{B}_4\text{H}_{10})$ durch Schütteln von B_4H_{10} mit Kaliumamalgam hergestellt. Die Isolierung des Salzes und die Untersuchung seiner thermischen Zersetzung sind durch

Nebenreaktionen erschwert. Doch ließ sich feststellen, daß eine erste Stufe der Zersetzung, bei 170°, in der Reaktion



besteht und daß bei höherem Erhitzen, bis 450°, nur noch weiterer Wasserstoff abgegeben wird, während das Verhältnis 2K:4B erhalten bleibt. Die Beobachtungen stützen die Annahme, daß der von K-Abspaltung begleitete thermische Zerfall des $\text{K}_2(\text{B}_2\text{H}_6)$ über $\text{K}_2(\text{B}_4\text{H}_{10})$ führt.

Ein vorläufiger Versuch zeigte, daß sich aus B_5H_9 und Kaliumamalgam sehr glatt $\text{K}_2(\text{B}_5\text{H}_9)$ als ein neues Borhydridalkalisalz gewinnen läßt.

Karlsruhe, *Chemisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Oktober 1935.

Röntgenuntersuchung des Diborankaliums und seiner Hydrolysenprodukte, besonders des Dioxy-Diborankaliums

VON ERICH SCHWARZ V. BERGKAMPF

Mit 8 Figuren im Text

Anschließend an die Darstellung des Diborankaliums und seiner Hydrolysenprodukte¹⁾ war es wünschenswert, auch durch Röntgenuntersuchungen den Gang der präparativen Arbeit zu verfolgen und die Analysen zu stützen. Es standen von den Salzen nur geringe Mengen in feinkristallinem Zustand zur Verfügung; daher mußte die Röntgenuntersuchung auf Pulveraufnahmen beschränkt werden.

In der vorliegenden Abhandlung soll kurz nur über die für die präparative Arbeit wichtigen Ergebnisse berichtet werden; Einzelheiten der Strukturuntersuchungen und ihre Auswertung werde ich an anderer Stelle²⁾ behandeln, sobald auch noch einige weitere Boransalze untersucht sind.

Diborankalium

Das bei der Einwirkung von B_2H_6 auf Kaliumamalgam entstehende Diborankalium zeigt nach der Sublimation unter dem Mikroskop wohlausgebildete, nicht doppeltbrechende Würfel.

Die Pulveraufnahmen des unsublimierten und des sublimierten Diborankaliums zeigen verschieden scharfe Linien (Fig. 1 und 2). Die Linien des unsublimierten, feinkörnigeren Präparates sind verbreitert. Die Ausmessung der Linienbreite mit dem Photometer ergab folgende Werte:

Diborankalium
Halbwertsbreite der Linien der Pulveraufnahmen

Σh^2	θ in $^\circ$	Subl. Stoff in mm	Unsubl. Stoff in mm
4	13	0,45	0,68
8	19	0,42	0,90
24	34	0,40	0,50

¹⁾ Vgl. die vorangehende erste Mitteilung von A. STOCK u. Mitarbeitern.

²⁾ Z. Kristallogr.

Die ausgemessene Linienverbreiterung ist so gering, daß für das nur schwach absorbierende Präparat nach v. LAUE die Korngröße noch ∞ d. h. $> 10^3 \text{ \AA}$ gefunden wird. Die von R. BRILL vorgeschlagene Anwendung eines undurchlässigen Kernes¹⁾ bei der Aufnahme war nicht möglich, da das unsublimierte Präparat feuchtigkeitsempfindlich ist.

Trotz der Linienverbreiterung besteht bei den Aufnahmen der beiden Präparate eine vollkommene Übereinstimmung der Abstände und Intensitäten der Linien bis zu den größten beobachtbaren Glanzwinkeln, wodurch die Identität beider Präparate bewiesen ist.

Bestimmungen der Dichte von sublimiertem Diborankalium wurden nach der Schwebemethode in einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Benzol vorgenommen, in dem kein Anzeichen einer Zersetzung zu erkennen war. Der gefundene Wert beträgt 1,18. Der Brechungsquotient wurde nach der Einbettungsmethode zu 1,493 bestimmt.

Dioxy-Diborankalium

Das erste Hydrolysenprodukt des Diborankaliums, das Dioxy-Diborankalium, bildete sehr kleine Würfel. Größer waren die aus $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{KOH}$ hergestellten Kristalle (vgl. die vorangehende Mitteilung). Sie erwiesen sich unter dem Mikroskop als Würfel ohne Doppelbrechung, die an den Ecken einspringende Winkel aufwiesen.

Die Pulveraufnahmen der beiden, auf verschiedenem Wege hergestellten Präparate stimmten vollkommen überein (Fig. 3 und 4); sie zeigten eine große Ähnlichkeit mit den Aufnahmen des Diborankaliums; nur sind die Linien etwas verwaschen.

Die Röntgenuntersuchung bestätigt somit, daß die verschiedenen Herstellungsverfahren das gleiche, nur in einer Kristallform aus der wäßrigen Lösung kristallisierende Produkt ergaben.

Die Bestimmung der Dichte des Dioxy-Diborankaliums war schwierig, da alle genügend dichten Flüssigkeiten, auch Tetrachlorkohlenstoff, die Kristalle angriffen; nur in einem Gemisch von Chloroform und Benzol war keine Einwirkung zu bemerken. Die Dichte wurde dabei zu 1,39 bestimmt.

Endhydrolysenprodukte — Kaliummetaborat

Die in alkalischer Lösung auftretende zweite Hydrolysenstufe des Diborankaliums konnte nicht gefaßt werden (vgl. die

¹⁾ R. BRILL, Ergebnisse d. techn. Röntgenkunde II: Fortschr. d. Röntgenforschung 115 (1931).

Fig. 1
Diborankalium,
unsublimiert

Fig. 2
Diborankalium,
sublimiert

Fig. 3
Dioxy-Diboran-
kalium, erstes
Hydrolysen-
produkt

Fig. 4
Dioxy-Diboran-
kalium, aus
 B_2H_6 und KOH

Fig. 5
Endhydrolysen-
produkt, aus Di-
borankalium in
ammoniakali-
scher Lösung

Fig. 6
Kaliummeta-
borat, aus
wäßriger Lösung

Fig. 7
Endhydrolysen-
produkt, aus
neutraler oder
saurer Lösung

Fig. 8
Endhydrolysen-
produkt, aus
Dioxy-Diboran-
kalium

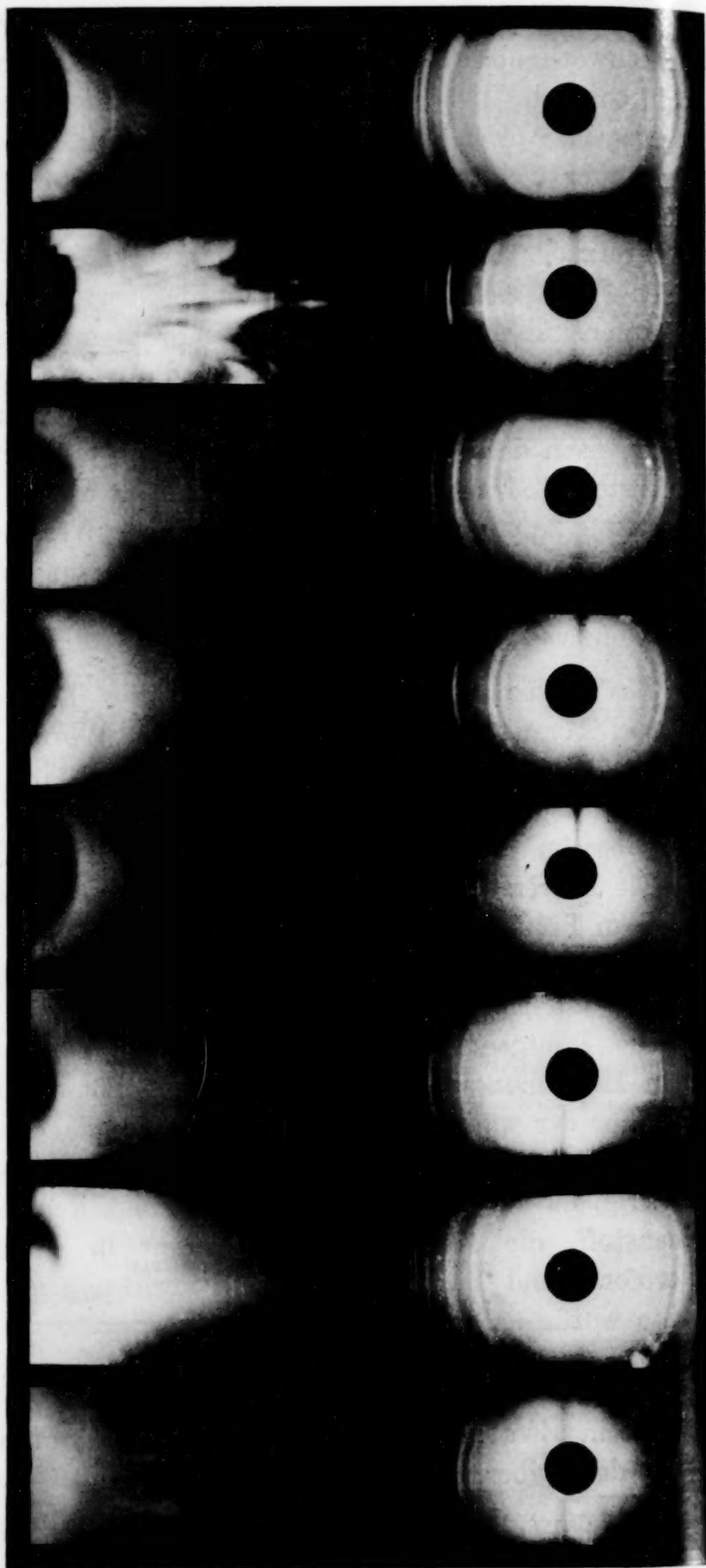


Fig. 1—8

vorangehende Mitteilung). Beim Eindunsten¹ ihrer Lösung trat weitere Hydrolyse ein, die weitgehend zum Endhydrolysenprodukt führte (Fig. 5).

Röntgenaufnahmen von Kaliummetaborat $2\text{KBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 6), das aus wäßrigen Lösungen von Kaliumhydroxyd und Borsäure hergestellt war, zeigten völlige Übereinstimmung mit den Aufnahmen dieses Endhydrolysenproduktes. Dieser Röntgenbefund steht im Einklang mit den Gewichtsveränderungen der Präparate.

Die Röntgenuntersuchung bestätigte, daß das zweite Hydrolysenprodukt sich beim Eindampfen der Lösung fast vollständig zu Ende hydrolysiert hatte.

Aus den bei neutraler oder schwach saurer Reaktion zu Ende hydrolysierten Lösungen des Diborankaliums kristallisierte nicht das gewöhnliche Kaliummetaborat, sondern eine andere Kristallart, wie die Röntgenaufnahme beweist (Fig. 7). Die gleiche Kristallart entstand auch aus zu Ende hydrolysierten Lösungen von Dioxy-Diborankalium, das aus $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{KOH}$ erhalten wurde, wie aus den Pulveraufnahmen zu erkennen ist (Fig. 8).

Es gelang dagegen nicht, aus den Kaliummetaboratlösungen Kristalle zu erhalten, die die gleiche Pulveraufnahme geben.

Herrn Prof. L. EBERT spreche ich für sein förderndes Interesse an der Arbeit meinen Dank aus.

Karlsruhe, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Oktober 1935.

Magnetochemische Untersuchungen. XVIII.¹⁾ **$K_2(B_2H_6)$ und $K_2(B_2H_4(OH)_2)$**

Von LI KLEMM und WILHELM KLEMM

Die vorliegende Untersuchung, die auf Anregung von A. STOCK durchgeführt wurde, sollte einen Beitrag zu der Frage liefern, ob die salzartigen Anlagerungsprodukte von Alkalimetallen an B_2H_6 der Bruttoformel KBH_3 einfache $(BH_3)^-$ -Ionen besitzen oder ob $(B_2H_6)^{2-}$ -Ionen vorliegen. In entsprechender Weise war bei den „Hypoboraten“ zu entscheiden, ob $(BOH_3)^-$ - oder $(B_2O_2H_6)^{2-}$ -Ionen vorliegen.

Diborankalium

1. Theoretische Grundlagen. a) Für freie Ionen ist ohne weiteres mit Sicherheit magnetisch zu entscheiden, ob die einfache oder die doppelte Formel richtig ist. Das $(BH_3)^-$ -Ion besitzt eine ungerade Gesamtelektronenzahl ($5 + 3 + 1$). Falls kein Bahnmoment vorhanden ist, also ein Σ -Zustand vorliegt, muß das $(BH_3)^-$ -Ion den dem Spinnmoment eines Elektrons entsprechenden Paramagnetismus zeigen, d. h. ein Moment von 1,73 BOHR'schen Magnetonen. Damit würde das $(BH_3)^-$ -Ion den Radikalen mit dreiwertigem Kohlenstoff und vier- oder zweiwertigem Stickstoff entsprechen, für die eine Untersuchung von EUGEN MÜLLER und Mitarbeitern²⁾ durchweg Momente dieser Größe ergeben hatte.

Liegt kein Σ -Zustand vor, besitzt also das $(BH_3)^-$ -Ion außer dem Spin- noch ein Bahnmoment, so ist es wahrscheinlich, daß Bahn- und Spinnmoment beim absoluten Nullpunkt antiparallel stehen. Falls dann das Bahnmoment gleich dem Spinnmoment ist, würden sich beide kompensieren. Bei höheren Temperaturen, etwa Zimmertemperatur, müßte aber auch in diesem Falle Paramagnetismus auftreten, weil infolge der Temperaturstöße ein merklicher Prozentsatz

¹⁾ XVII vgl. H. HARALDSEN u. E. KOWALSKI, Z. anorg. u. allg. Chem. 224 (1935), 329.

²⁾ E. MÜLLER, I. MÜLLER-RODLOFF u. W. BUNGE, Lieb. Ann. 520 (1935), 235.

der Ionen in angeregten Zuständen vorhanden sein muß, die paramagnetisch sind. Bei sehr hohen Temperaturen schließlich würden sich Bahn- und Spinmoment unabhängig voneinander einstellen. Man müßte also in diesem Falle ebenfalls Paramagnetismus finden, aber kein konstantes, sondern ein mit steigender Temperatur wachsendes Moment¹⁾.

Freie $(B_2H_6)^{2-}$ -Ionen dagegen sollten ebensowenig ein Moment besitzen wie das ganz analog gebaute C_2H_6 -Molekül. Denn bei ihnen besteht eine Atombindung zwischen den beiden $(BH_3)^-$ -Gruppen, bei der die Spinmomente antiparallel stehen und sich daher wegheben.

b) Im Gitter ist nun noch der Einfluß der elektrischen Felder der Nachbarionen zu berücksichtigen, die Starkeffekte bedingen. Dies sollte auf den Diamagnetismus von $(B_2H_6)^{2-}$ -Ionen ohne wesentlichen Einfluß sein. Für $(BH_3)^-$ -Ionen dagegen liegen die Verhältnisse weniger übersichtlich. Zieht man die Ionen der Eisengruppe zum Vergleich heran, so würde man erwarten, daß ein etwa vorhandenes Bahnmoment im Gitter gleichsam unterdrückt wird. Daß auch das Spinmoment verschwindet, ist sehr unwahrscheinlich; denn nach Berechnungen von KRAMERS und anderen ist eine Unterdrückung des Spinmomentes durch die Gitterfelder nur bei gerader, nicht aber bei ungerader Elektronenzahl möglich. Bei den Ionen der Eisengruppe, die wir wieder zum Vergleich heranziehen können, verschwinden zwar die Spinmomente bei den Halogeniden, d. h. also Verbindungen mit einwertigem Anion, in wenigen Ausnahmefällen; der Grund hierfür liegt aber dann nicht in der Wirkung der elektrostatischen Gitterfelder, sondern in Atombindungen (Näheres vgl. im nächsten Abschnitt). Bei der Mehrzahl der Verbindungen ist jedoch der Magnetismus in großen Zügen durch die Spinmomente der Elektronen bestimmt. Besonders wenn, ebenso wie beim $(BH_3)^-$ -Ion, nur ein Elektron vorhanden ist, erhält man sehr genau ein temperaturunabhängiges Moment von 1,73 Magnetonen.

Bei Verbindungen der Eisengruppe mit mehrwertigen Anionen finden sich vielfach kleinere Momente, als der Zahl der Elektronen entspricht. Diese Abweichungen sind in vielen Fällen mit großer Wahrscheinlichkeit auf Atombindungen zwischen den Kationen, also etwa zwischen den Mn^{2+} -Ionen im MnO oder im $MnSe$, zurückzuführen. Die Abweichungen sind im allgemeinen bei tiefen Temperaturen groß und werden bei höherer Temperatur geringer. Nähme

¹⁾ Ein solches Verhalten ist bei NO verwirklicht.

man etwas Ähnliches auch für unseren Fall an, so würde dies Bindungen zwischen $(\text{BH}_3)^-$ -Ionen entsprechen, d. h. der Bildung von $(\text{B}_2\text{H}_6)^{2-}$ -Ionen. Nur würde in diesem Falle lediglich ein Teil der $(\text{BH}_3)^-$ -Ionen zu Doppelmolekülen verbunden sein. Ferner wären diese Doppelmoleküle ungeordnet über das Gitter verteilt. Ein derartiger Bindungszustand wäre durchaus mit einem hochsymmetrischen Gitter des allgemeinen Typus AB, also etwa einem Kochsalzgitter mit K^+ - und $(\text{BH}_3)^-$ -Ionen, verträglich. Auch MnO und MnSe kristallisieren in diesem Gitter.

c) Zusammenfassend haben wir also folgendes Ergebnis erhalten:

1. Zeigt die Verbindung einen Paramagnetismus von 1,73 Magnetonen, so liegen sicher $(\text{BH}_3)^-$ -Ionen vor.

2. Ist bei keiner Temperatur ein magnetisches Moment vorhanden, so müssen $(\text{B}_2\text{H}_6)^{2-}$ -Ionen vorhanden sein.

3. Liegt ein temperaturabhängiges Moment vor, so kann dies bedingt sein:

a) durch das Zusammenwirken von Bahn- und Spinmoment;

b) durch ein temperaturabhängiges Gleichgewicht: $2(\text{BH}_3)^- \rightleftharpoons (\text{B}_2\text{H}_6)^{2-}$.

2. Messungsergebnisse. Ein uns von A. Stock überlassenes, mit besonderer Sorgfalt hergestelltes Präparat ergab folgende Werte:

Tabelle 1

T°	$\chi_g^{1)}$	$\chi_{\text{Mol}}^{1)}$ berechnet für		
		KBH_3	$\text{K}_2\text{B}_2\text{H}_6$	$(\text{B}_2\text{H}_6)^{2-}$
90	— 0,60	— 32	— 63	— 37
195	— 0,57	— 30	— 60	— 34
293	— 0,42	— 22	— 44	— 18
353	— 0,34	— 18	— 36	— 10

a) Die Messung ergab eindeutig, daß die Verbindung diamagnetisch ist, d. h. kein merkliches paramagnetisches Moment besitzt. Dies ist nur mit der Auffassung zu vereinigen, daß weit überwiegend $(\text{B}_2\text{H}_6)^{2-}$ -Ionen vorliegen. Zur Erläuterung sei darauf hingewiesen, daß bei Anwesenheit von 100% $(\text{BH}_3)^-$ -Ionen bei Zimmertemperatur eine paramagnetische Suszeptibilität von etwa +1300, bei 90° abs. von $\sim +4100$ zu erwarten wäre.

Damit ist das wesentliche Ergebnis ausgesprochen. Es bleiben nur noch einige mehr nebensächliche Bemerkungen über die absolute Größe und die

¹⁾ Der Faktor 10^{-6} ist hier und im folgenden weggelassen.

Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität. Für $(B_2H_6)^{2-}$ sollte man einen Diamagnetismus erwarten, der etwas größer ist als der für C_2H_6 . Denn es liegt in beiden Fällen die gleiche Elektronenzahl und wohl auch die gleiche Konstitution vor, aber die eingelagerten Kerne haben beim C_2H_6 eine größere Ladung; die Elektronenwolke sollte also beim C_2H_6 stärker kontrahiert sein als beim $(B_2H_6)^{2-}$. Nun beträgt $-\chi_{Mol}$ für C_2H_6 31; für $(B_2H_6)^{2-}$ sollte $-\chi_{Mol}$ also größer sein als 31. Zieht man von den Werten für $K_2B_2H_6$ 26 für die beiden K^+ -Ionen ab, so findet man bei tiefen Temperaturen Werte, die dieser Erwartung entsprechen (vgl. Tabelle 1). Bei höheren Temperaturen dagegen treten deutlich Abweichungen auf; die Diamagnetismuswerte werden zu klein.

Eine Erklärung hierfür ist schwer zu geben. Eine paramagnetische Verunreinigung kann nicht die Ursache sein; denn diese würde sich gerade bei tiefen Temperaturen bemerkbar machen. Die besondere Art des Paramagnetismus ohne oder mit nur geringer Temperaturabhängigkeit, die man vom $KMnO_4$ und anderen gefärbten Substanzen her kennt, kommt auch nicht in Frage. Denn einmal ist eine merkliche Temperaturabhängigkeit vorhanden; ferner findet man diesen Effekt bei gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht, und schließlich ist die Substanz nicht gefärbt.

Es bleibt daher nur die Annahme, daß bei Temperaturerhöhung irgendwelche angeregte Zustände entstehen, die paramagnetisch sind. Sichere Aussagen über die Natur dieser Zustände können wir nicht machen. Sollte es sich um eine Dissoziation der $(B_2H_6)^{2-}$ -Ionen in zwei $(BH_3)^-$ -Ionen handeln, so würden die Abweichungen bei 350° einem Dissoziationsgrad von ungefähr 1% entsprechen.

Dioxydiborankalium

Die Messungen an diesem Stoffe wurden nur bei Zimmertemperatur durchgeführt und hatten mehr orientierenden Charakter. Zwei etwas verschieden reine Präparate, die wir ebenfalls A. Stock verdanken, ergaben χ_g -Werte von $-0,5$ bzw. $-0,3$. Die Verbindung ist also ebenfalls diamagnetisch und demgemäß $K_2(B_2O_2H_6)$ und nicht $K(BOH_3)$ zu formulieren. Von einer näheren Diskussion der χ_g -Werte sei mit Rücksicht auf ihre Verschiedenheit abgesehen.

Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, Bortriphenylnatrium zu untersuchen, dessen Verhalten im Zusammenhange mit den hier durchgeführten Magnetismusmessungen von Interesse ist. Über das Ergebnis werden wir in Kürze berichten.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Oktober 1935.

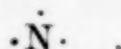
Die Konstitution des Diborans

Von EGON WIBERG

Mit 2 Figuren im Text

Die von mir vor sieben Jahren vorgeschlagene Strukturformel des Diborans¹⁾ ist in der Folgezeit durch zahlreiche Experimentaluntersuchungen bestätigt worden. Auch die in der vorangehenden Arbeit von L. und W. KLEMM²⁾ beschriebenen magnetischen Messungen, die meine Voraussage über eine „dimere“ Struktur der Verbindungen KBH_3 und KOBH_3 bestätigen, stellen eine Stütze für die damals geäußerten Anschauungen dar. Das gibt mir Veranlassung, im folgenden die seit der genannten Veröffentlichung über diesen Gegenstand neu hinzugekommenen wichtigsten Beweise kurz zusammenzustellen; um so mehr, als selbst in den neuesten Lehrbüchern der anorganischen Chemie immer noch überholte und mit dem experimentellen Tatsachenmaterial in Widerspruch stehende Hypothesen über den Aufbau der Borwasserstoffe wiedergegeben werden. Bei dieser Gelegenheit soll die Diboranstruktur auf einem etwas anschaulicheren Wege, dem des Vergleichs der Bor- mit der Kohlenstoff- und Stickstoffchemie, nochmals kurz abgeleitet und eine einfache, zur Wiedergabe der chemischen Reaktionen des Diborans ausreichende Valenzstrichformel angegeben werden.

Das Boratom besitzt drei, das Kohlenstoffatom vier und das Stickstoffatom fünf Außenelektronen:

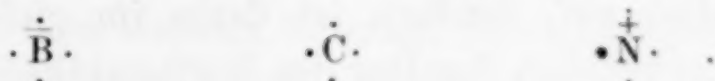


Entsprechend diesen verschiedenen Elektronenzahlen lassen sich die von den neutralen Atomen des Bors, Kohlenstoffs und Stickstoffs abgeleiteten Verbindungen valenzchemisch nicht miteinander vergleichen. Eine solche Vergleichsmöglichkeit ergibt sich erst dann, wenn wir dem Kohlenstoff das negativ geladene Bor- und

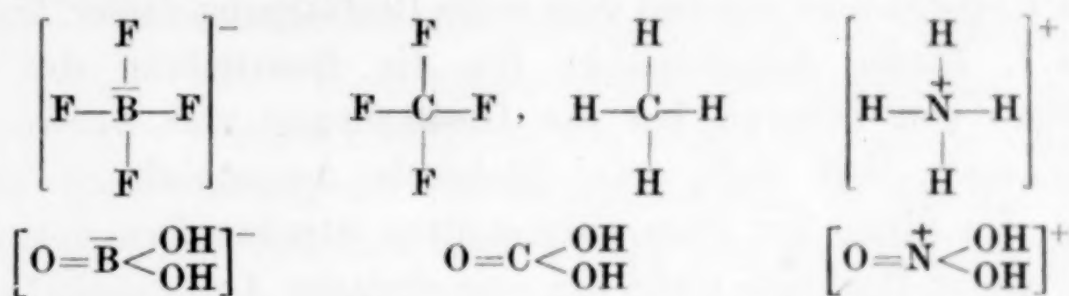
¹⁾ E. WIBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. **173** (1928), 199. Vgl. auch Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1929), 309; Helv. Chim. Acta **12** (1929), 225; Z. anorg. u. allg. Chem. **187** (1930), 362; **191** (1930), 49.

²⁾ L. u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **225** (1935), 258.

positiv geladene Stickstoffatom gegenüberstellen, die beide wie der Kohlenstoff vier Außenelektronen aufweisen:

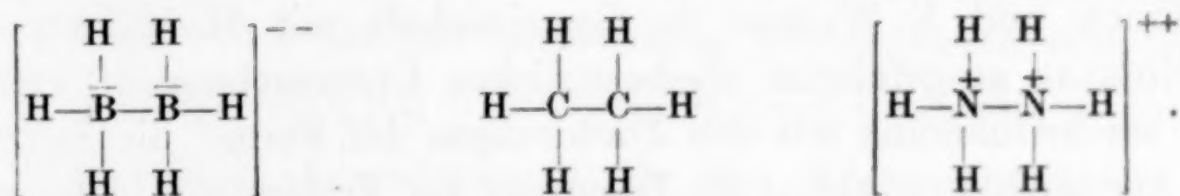


Negatives Bor- und positives Stickstoffatom müssen darnach wie Kohlenstoff vierwertig sein. Die Erfahrung bestätigt dies. So entspricht beispielsweise dem Kohlenstofftetrafluorid das negativ geladene Fluorboronium, dem Methan das positiv geladene Ammonium, der Kohlensäure das Borsäureanion und Salpetersäurekation (Nitracidiumion)¹⁾:



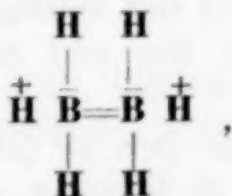
usw.

Das Diboran B_2H_6 kann demnach nicht, wie dies schon des öfteren getan worden ist, mit dem Äthan C_2H_6 verglichen werden. Denn nach dem eben Gesagten entsprechen dem Äthanmolekül in der Bor- und Stickstoffchemie nur ein doppelt negativ geladenes $\text{B}_2\text{H}_6^{--}$ und ein doppelt positiv geladenes $\text{N}_2\text{H}_6^{++}$ -Ion:



In Form z. B. des Kaliumdiborans $[\text{B}_2\text{H}_6]\text{K}_2$ und des Hydraziniumsulfats $[\text{N}_2\text{H}_6]\text{SO}_4$ sind diese Ionen ja in der Tat bekannt.

Das neutrale B_2H_6 -Molekül kann nur das Bindungsgerüst des Äthylens besitzen: Dem Äthylen C_2H_4 der Kohlenstoffchemie entspricht ja das $\text{B}_2\text{H}_4^{--}$ -Ion der Borchemie; durch die beiden negativen Ladungen dieses Ions können die beiden restlichen Protonen des B_2H_6 gebunden werden. Als Konstitutionsformel des Diborans ergibt sich damit die Formel

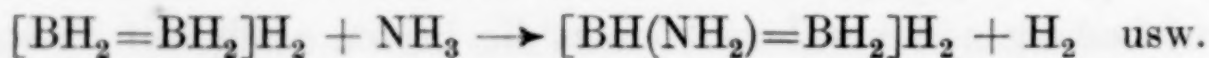


¹⁾ A. HANTZSCH, Ber. 58 (1925), 958.

die vereinfacht auch als $[\text{BH}_2 = \text{BH}_2]\text{H}_2$ geschrieben werden kann. Das Bor weist demnach im Diboran keine grundsätzlich¹⁾ besonderen Valenzverhältnisse auf, sondern ist darin im gleichen Sinne fünf-wertig, in dem etwa auch das Bor des Borfluoridkaliums $[\text{BF}_4]\text{K}$ oder der Stickstoff des Ammoniumchlorids $[\text{NH}_4]\text{Cl}$ fünfwertig²⁾ sind (4 Kovalenzen + 1 Elektrovalenz).

Aus der abgeleiteten Strukturformel des Diborans ergeben sich zwei wichtige, experimentell nachprüfbare Folgerungen: 1. Das Diboran ist eine zweibasische Säure; 2. das Diboran-Molekül enthält eine Doppelbindung. Die daraufhin ausgeführten Experimente ergaben eine volle Bestätigung dieser Aussagen:

Zu 1. Einen Anhaltspunkt für die Beurteilung des sauren Charakters von Diboran bot die Beobachtung von A. STOCK und E. POHLAND³⁾, daß B_2H_6 zwei Moleküle Ammoniak zu addieren vermag. Im Sinne der oben aufgestellten Strukturformel konnte es sich bei dieser Reaktion nicht um eine einfache Ammoniakatbildung: $\text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{NH}_3$, sondern nur um eine Salzbildung: $[\text{BH}_2 = \text{BH}_2]\text{H}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{BH}_2 = \text{BH}_2](\text{NH}_4)_2$ (man vergleiche die ganz entsprechende Salzbildung: $[\text{BF}_4]\text{H} + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{BF}_4]\text{NH}_4$) handeln. Eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten war durch Prüfung der elektrischen Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak (durch Wasser wird die Verbindung zersetzt) möglich. Die von A. STOCK und E. WIBERG in Gemeinschaft mit H. MARTINI und A. NICKLAS ausgeführten diesbezüglichen Untersuchungen⁴⁾ ergaben in Übereinstimmung mit den Forderungen der Formel die Salznatur des Ammoniakproduktes: die Lösungen der Verbindung in flüssigem Ammoniak leiten den elektrischen Strom. Die Vorgänge bei der Elektrolyse konnten quantitativ aufgeklärt werden; sie führen auf dem Wege über eine Entladung der NH_4^+ - und $\text{B}_2\text{H}_4^{--}$ -Ionen sowie anschließende Sekundärreaktionen zu einem schrittweisen Ersatz der Wasserstoffatome des B_2H_4 -Ions durch NH_2 :



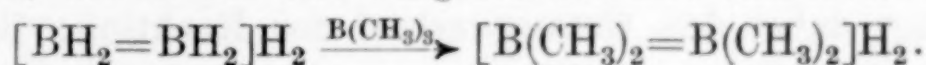
¹⁾ Über eine gewisse Besonderheit in der Bindung der beiden „sauren“ Wasserstoffatome vgl. den Schluß der vorliegenden Abhandlung.

²⁾ Elektrochemisch sind Bor und Stickstoff in diesen Verbindungen natürlich dreiwertig.

³⁾ A. STOCK u. E. POHLAND, Ber. 59 (1926), 2213.

⁴⁾ A. STOCK, E. WIBERG, H. MARTINI u. A. NICKLAS, Z. phys. Chem. BODENSTEIN-Festband (1931), 93; Ber. 65 (1932), 1711. Vgl. auch A. STOCK, E. WIBERG u. H. MARTINI, Ber. 63 (1930), 2935.

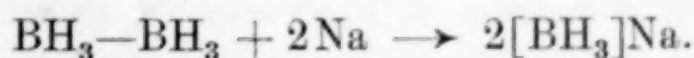
Die Tatsache, daß auch bei der Einwirkung eines großen Ammoniaküberschusses auf Diboran stets nur zwei Moleküle Ammoniak aufgenommen werden, beweist, daß entsprechend der Formel $[\text{BH}_2=\text{BH}_2]\text{H}_2$ nur zwei der sechs Wasserstoffatome des Diborans saure Funktion ausüben, und bestätigt damit die durch die Formel geforderte Sonderstellung zweier Wasserstoffatome gegenüber den vier übrigen. Es war wünschenswert, diese Sonderstellung auch von der Seite der vier kovalent gebundenen Wasserstoffatome her nachzuweisen. Bei der vorerwähnten Elektrolyse war es leider nicht möglich, die Frage nachzuprüfen, ob sich dementsprechend nur vier der sechs Wasserstoffatome des Diborans durch NH_2 ersetzen lassen, da der Eintritt von NH_2 -Gruppen in das Diboranmolekül — wie zu erwarten — zu einer Schwächung des sauren Charakters und damit zu einer Verminderung der Leitfähigkeit führt, so daß die Elektrolyse aus zeitlichen Gründen nach Ersatz von maximal $2\frac{1}{2}$ H durch NH_2 abgebrochen wurde. Der gewünschte Nachweis gelang aber H. J. SCHLESINGER und A. O. WALKER bei einer anderen, schneller verlaufenden Reaktion. Wie SCHLESINGER und WALKER¹⁾ feststellten, läßt sich durch Einwirkung von Bormethyl auf Diboran eine — dem Ersatz von H durch NH_2 vergleichbare — Substitution von H durch CH_3 erreichen. Dabei ergab sich, daß maximal vier der sechs Wasserstoffatome des Diborans durch Methylgruppen ersetzbar sind, wie es der hier aufgestellten Diboranformel entspricht:



Zu 2. Einen Ausgangspunkt für den Nachweis der Doppelbindung im Diboranmolekül stellte die Beobachtung von A. STOCK und E. POHLAND²⁾ dar, nach der B_2H_6 zwei Atome Natrium aufzunehmen vermag. Enthält das Diboranmolekül eine Doppelbindung, so stellt diese Reaktion eine Anlagerung an diese Doppelbindung dar:



Liegt dagegen nur eine einfache Bindung zwischen den beiden Boratomen vor, so muß die Reaktion zu einer Spaltung des Moleküls führen:



Eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten war durch Bestimmung des Molekulargewichtes der Natrium-Additionsverbin-

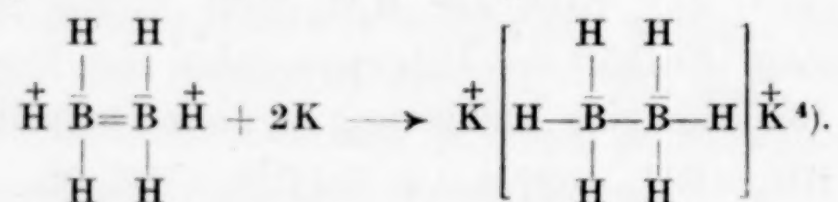
¹⁾ H. J. SCHLESINGER u. A. O. WALKER, Journ. Am. chem. Soc. **57** (1935), 621.

²⁾ A. STOCK u. E. POHLAND, Ber. **59** (1926), 2213.

dung möglich. In Lösung ließ sich eine solche Molekulargewichtsbestimmung nicht durchführen, da kein Lösungsmittel gefunden werden konnte, in dem die Substanz unzersetzt löslich ist. Bei der festen Substanz bot die Ermittlung des Magnetismus eine Entscheidungsmöglichkeit, da die monomere Formel Paramagnetismus, die dimere Formel Diamagnetismus erwarten läßt. Zur Untersuchung kam das entsprechende Kaliumsalz, nachdem es [vgl. die vorangehende Arbeit von A. STOCK, W. SÜTTERLIN und F. KURZEN¹⁾] gelungen war, diese Verbindung in reiner Form zu isolieren. Die von L. und W. KLEMM²⁾ ausgeführten Messungen ergaben Diamagnetismus, woraus die Formel $K[BH_3-BH_3]K$ und damit das Vorhandensein einer Doppelbindung im ursprünglichen B_2H_6 -Molekül gefolgert werden kann.

Eine weitere Möglichkeit zum Nachweis der Doppelbindung im Diboran bot der Vergleich des Ultraviolett-Absorptionsspektrums von B_2H_6 mit dem des Äthylens und Äthans. Eine diesbezügliche von K. W. HAUSSER und A. SMAKULA³⁾ durchgeführte vorläufige Untersuchung ergab, daß B_2H_6 eine der Absorption des Äthylens entsprechende, auf das Vorhandensein einer Doppelbindung hinweisende Absorption zeigt.

Viele Reaktionen des Diborans erklären sich leicht als Anlagerungsreaktion an diese Doppelbindung des Moleküls. Die Überschreitung oder Nichtüberschreitung der Koordinationszahl 4 des Bors bedingt dabei den Gesamtverlauf der Reaktion: Bei der Anlagerung von Kalium an Diboran wird beispielsweise die Koordinationszahl nicht überschritten, da sich die Metallatome als Kationen in zweiter Sphäre anzuordnen vermögen:



Bei der Anlagerung von KOH an Diboran findet aber z. B. eine solche Überschreitung der Koordinationszahl statt, da für die Hydroxyl-

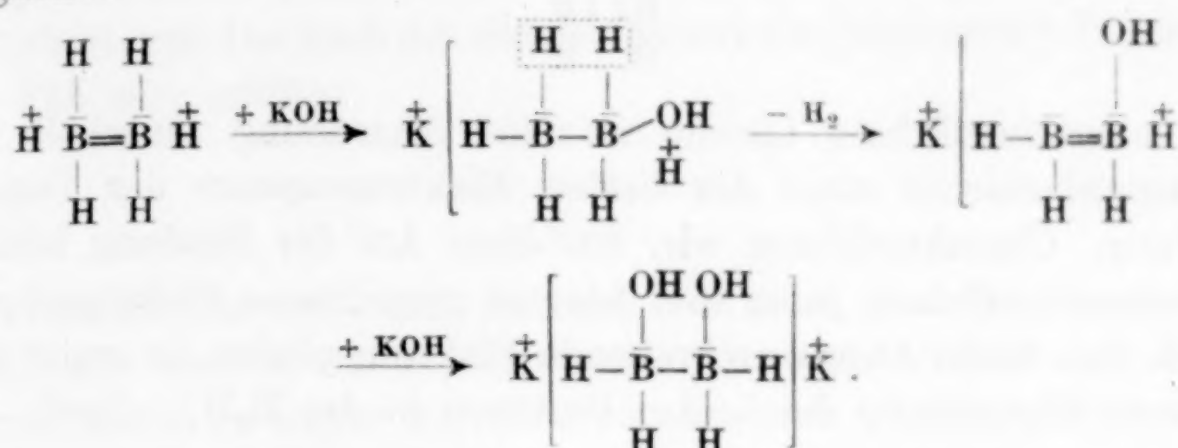
¹⁾ A. STOCK, W. SÜTTERLIN u. F. KURZEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **225** (1935), 225.

²⁾ L. u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **225** (1935), 258.

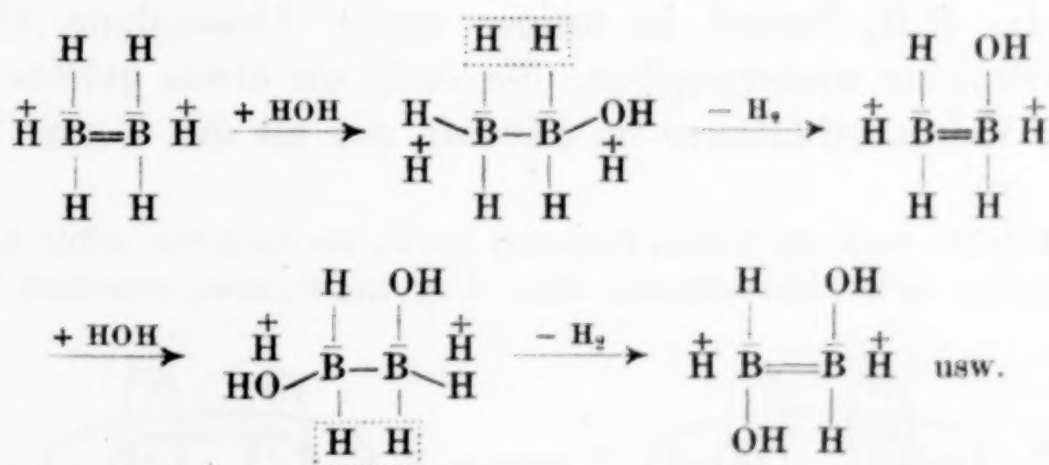
³⁾ Noch unveröffentlicht.

⁴⁾ Daß bei der Anlagerung von Kalium an Diboran die beiden sauren Wasserstoffatome in der Tat, der obigen Formulierung entsprechend, in normal-kovalent gebundene Atome übergehen, geht daraus hervor, daß $[BH_3-BH_3]K_2$ zum Unterschied von $[BH_2=BH_2]H_2$ nicht mit Ammoniak reagiert.

gruppe keine Bindung als Kation möglich ist. Daher erfolgt Abspaltung von Wasserstoff, was zur Neubildung einer Doppelbindung führt und damit die Anlagerung eines zweiten Moleküls KOH ermöglicht:

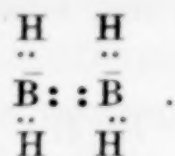


Das so durch die Gesamtreaktion $[\text{BH}_2=\text{BH}_2]\text{H}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow [\text{BH}_2(\text{OH})=\text{BH}_2(\text{OH})]\text{K}_2 + \text{H}_2$ entstandene Hypoborat, das ein Dioxyderivat des Kaliumdiborans darstellt, ist als solches beständig, da in ihm die Koordinationszahl beider Boratome 4 beträgt und das Fehlen einer Doppelbindung die weitere Anlagerung von KOH verhindert. Ersetzt man das KOH durch HOH, so kann die Reaktion erst nach Erreichung der endhydroxylierten Stufe, der Borsäure, haltmachen, da eine dauernde, zur Abspaltung von Wasserstoff Veranlassung gebende Überschreitung der Koordinationszahl des Bors stattfindet:



Zum Schluß noch eine Bemerkung über die Bindung der zwei Wasserstoffionen im Diboranmolekül: Die beiden Protonen, die ja positive Kerne ohne Außenelektronen darstellen, können nicht außerhalb der Elektronenhülle des zugehörigen $\text{B}_2\text{H}_4^{--}$ -Ions angeordnet sein, da hier eine die Anziehung kompensierende Abstoßung fehlt. Sie müssen vielmehr in diese Elektronenhülle hineingezogen werden, bis die abstoßende Kraft der positiven Borkerne wirksam wird. Eine normale kovalente Bindung durch je ein Elektronenpaar ist dabei

nicht möglich, da das B_2H_4 -Anion, wie folgende Elektronenformel zeigt, keine freien Elektronenpaare mehr besitzt:



Die wahrscheinlichste Lösung ist eine Anordnung innerhalb des Wirkungsbereiches eines der beiden Elektronenpaare der Doppelbindung. Charakterisieren wir, um diese Art der Bindung bildlich zu veranschaulichen, jedes zwei Atomen gemeinsame Elektronenpaar durch eine beide Atome umkreisende Elektronenbahn, so ergibt sich folgende Einordnung der beiden Protonen in das $B_2H_4^{--}$ -Ion¹⁾:

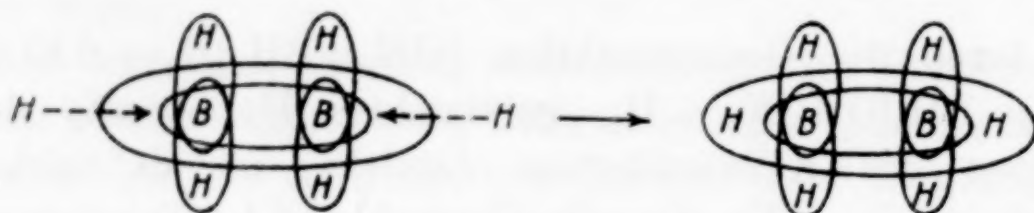


Fig. 1

Bei dieser Elektronenverteilung besitzt jedes Boratom eine Neon-, jedes Wasserstoffatom eine Heliumschale, während gleichzeitig die im Vergleich zur Bindung der normal-kovalent gebundenen vier Wasserstoffatome viel lockerere Anordnung der beiden „sauren“ Wasserstoffatome deutlich zum Ausdruck kommt. In dieser Form wurde die B_2H_6 -Formel in meiner ersten Abhandlung über die Diboranstruktur wiedergegeben. Sie stellt ein etwas getreueres Abbild der Valenzverhältnisse im Diboran dar als die — zur Wieder-

¹⁾ Brächte man die beiden Protonen bis in die Borkerne selbst hinein, so gingen letztere in Kohlenstoffkerne über, d. h. aus Diboran entstünde Äthylen:

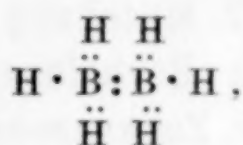


Fig. 2

Diboran und Äthylen sind also in gewissem Sinne Isomere, da sich ihre Moleküle nur in der Stellung zweier Protonen (beim Diboran in der Elektronenhülle, beim Äthylen im Kern) unterscheiden. Daher rührt die große Ähnlichkeit von Äthylen und Diboran in den physikalischen und chemischen Eigenschaften, auf die der Verfasser bei anderer Gelegenheit [Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930), 368] schon hingewiesen hat.

gabe der chemischen Reaktionen des B_2H_6 durchweg genügende — Valenzstrichformel.

Daß mit der Einordnung der beiden Wasserstoffionen in die B_2H_4 —Elektronenhülle keine Aufspaltung der Doppelbindung verknüpft ist, wie dies nach der Singlettformel von SIDGWICK¹⁾-PAULING²⁾ der Fall sein müßte:



geht daraus hervor, daß Diboran — nach den Messungen von L. FARKAS und H. SACHSSE³⁾ — diamagnetisch ist, was mit dieser Formel nicht vereinbar ist, während die oben wiedergegebene Elektronenverteilung Diamagnetismus bedingt.

¹⁾ N. V. SIDGWICK, The Electronic Theory of Valency, Oxford 1927.

²⁾ L. PAULING, Journ. Am. chem. Soc. **53** (1931), 3225.

³⁾ L. FARKAS u. H. SACHSSE, Trans. Far. Soc. **30** (1934), 331; H. SACHSSE, Z. Elektrochem. **40** (1934), 531. Vgl. auch H. J. SCHLESINGER u. A. O. WALKER, Journ. Am. chem. Soc. **57** (1935), 621, Anm. 4.

Karlsruhe, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

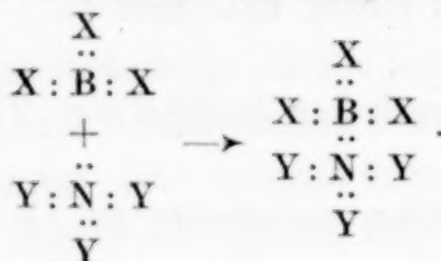
Bei der Redaktion eingegangen am 12. Oktober 1935.

Über die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Borfluorid (2. Mitteilung zur Frage der Existenz von Borhalogenid-Additionsverbindungen anomaler Zusammensetzung)

Von EGON WIBERG und ULRICH HEUBAUM

Mit einer Figur im Text

Additionsverbindungen von Borhalogeniden mit Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs (oder seiner Homologen im periodischen System) können nach der Elektronentheorie der Valenz — nach welcher der dreiwertige Stickstoff ein freies Elektronenpaar besitzt, mit dem er das Elektronensextett des Bors zur Achterschale ergänzen kann — nur im Molekularverhältnis 1:1 gebildet werden:



In der Tat entsprechen nahezu alle in der Literatur beschriebenen derartigen Additionsverbindungen der obigen Forderung der Theorie. Allerdings finden sich auch einige Ausnahmen von der Regel. Diese Ausnahmen beanspruchen naturgemäß besonderes Interesse und machen eine Überprüfung wünschenswert.

Die 1. Mitteilung¹⁾ dieser Reihe befaßte sich mit dem von TARIBLE²⁾ beschriebenen Anlagerungsprodukt $\text{PCl}_3 \cdot 2\text{BBr}_3$, wobei sich herausstellte, daß die Additionsverbindung in Übereinstimmung mit der Theorie nicht die Zusammensetzung $\text{PCl}_3 \cdot 2\text{BBr}_3$, sondern die Formel $\text{PCl}_3 \cdot \text{BBr}_3$ besitzt. Die vorliegende 2. Mitteilung berichtet über die Nachprüfung eines zweiten anomalen, von A. BESSON³⁾ beschriebenen Falles, wonach Borfluorid mit Phosphorwasserstoff ein Anlagerungsprodukt der Zusammensetzung $\text{PH}_3 \cdot 2\text{BF}_3$ bilden soll:

Will man die aus Phosphorwasserstoff und Borfluorid entstehende Additionsverbindung unzersetzt erhalten, so muß man, wie unsere

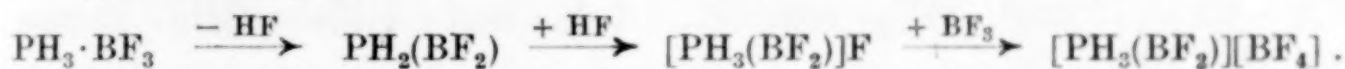
¹⁾ E. WIBERG u. K. SCHUSTER, Z. anorg. u. allg. Chem. **213** (1933), 94.

²⁾ TARIBLE, Compt. rend. **132** (1901), 83.

³⁾ A. BESSON, Compt. rend. **110** (1890), 80.

Untersuchungen zeigten, bei sehr tiefen Temperaturen arbeiten, da sonst anschließende Zersetzungsreaktionen unvermeidlich sind. Zur Ermittlung der Zusammensetzung des Anlagerungsproduktes wurde dementsprechend eine gegebene Phosphorwasserstoffmenge bei -130° (selbst bei dieser tiefen Temperatur erfolgt die Umsetzung noch lebhaft) im Hochvakuum mit einem gemessenen Borfluoridüberschuß zur Reaktion gebracht und das nicht in Reaktion getretene Borfluorid bei -145° vom Reaktionsprodukt abdestilliert und zurückbestimmt. Hierbei ergab sich, daß je Mol Phosphorwasserstoff trotz des vorhandenen BF_3 -Überschusses nur 1 Mol Borfluorid gebunden wurde. Die Additionsverbindung von Borfluorid mit Phosphorwasserstoff besitzt also entgegen den Angaben von BESSON nicht die Zusammensetzung $\text{PH}_3 \cdot 2\text{BF}_3$, sondern die Formel $\text{PH}_3 \cdot \text{BF}_3$ und entspricht somit ebenfalls der Elektronentheorie der Valenz.

A. BESSON, der die Umsetzung zwischen Borfluorid und Phosphorwasserstoff bei -50° , also höherer Temperatur, durchführte, dürfte nur ein sekundäres Reaktionsprodukt der obigen Anlagerungsverbindung in Händen gehabt haben. Legt man die von E. WIBERG und K. SCHUSTER¹⁾ am Beispiel der vergleichbaren Einwirkung von Dimethylamin auf Borchlorid erhaltenen Ergebnisse zugrunde, so ergibt sich folgender mutmaßlicher Verlauf der Sekundärreaktion:



Darnach besäße die BESSON'sche Verbindung „ $\text{PH}_3 \cdot 2\text{BF}_3$ “ in Wirklichkeit die Konstitution $[\text{PH}_3(\text{BF}_2)][\text{BF}_4]$, wäre also das Derivat eines Phosphoniumborfluorids. Ob diese Annahme zutrifft, müßten weitere Untersuchungen erweisen²⁾.

Versuche

Der durch Zersetzung von Phosphoniumjodid mit 30%iger Natronlauge dargestellte und durch fraktionierte Kondensation im Hochvakuum gereinigte Phosphorwasserstoff besaß die in der Literatur³⁾ angegebenen Tensionen. Ebenso entsprachen die Sättigungsdrucke des durch thermische Zersetzung von Diazoniumborfluorid gewonnenen und anschließend fraktioniert kondensierten Borfluorids den Angaben der Literatur⁴⁾.

Zur Ausführung der Reaktion zwischen Borfluorid und Phosphorwasserstoff diente nebenstehender, bei A an



Fig. 1

¹⁾ E. WIBERG u. K. SCHUSTER, Z. anorg. u. allg. Chem. 213 (1933), 77.

²⁾ Die Arbeit mußte äußerer Gründe halber abgebrochen werden.

³⁾ A. STOCK, F. HENNING u. E. KUSS, Ber. 54 (1921), 1119.

⁴⁾ O. RUFF und Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 206 (1932), 59; E. POHLAND u. W. HARLOS, Z. anorg. u. allg. Chem. 207 (1932), 242.

eine Stock'sche Hochvakuumapparatur¹⁾ angeschlossener Apparat (Fig. 1). Nach Eindestillieren der Ausgangsstoffe BF_3 und PH_3 in den mit flüssiger Luft gekühlten Kolben *B* wurde der Apparat bei der Abschmelzkapillare *C* im Hochvakuum von der Stock-Apparatur abgeschmolzen und ganz in ein Kältebad von -130° (p_{PH_3} : 39 mm; p_{BF_3} : 53 mm) eingesenkt. Nach erfolgter Umsetzung wurde dann das Reaktionsgefäß über die Abbrechkapillare *D* und einen Vakuumrohröffner wieder mit der Vakuumapparatur verbunden und das nicht in Reaktion getretene Borfluorid bei -145° (p_{BF_3} : 5 mm) vom Reaktionsprodukt abgetrennt.

Versuch 1: 78 cm^3 ²⁾ BF_3 wurden 15 Minuten lang bei -130° mit 12 cm^3 PH_3 zusammengebracht. Schon mit bloßem Auge ließ sich feststellen, daß hierbei eine lebhafte Reaktion stattgefunden hatte: der vorher gleichmäßige weiße Überzug an den Wänden des Kolbens hatte sich völlig aufgeworfen und fand sich in Form regellos verteilter Stücke im Reaktionsgefäß vor. Unverändert zurückgeblieben waren 65 cm^3 BF_3 , dessen Reinheit aus Tensionsmessungen hervorging: $-123,0^\circ$ -Tension 106 mm [BF_3]: 106 mm], $-120,3^\circ$ -Tension 139 mm (BF_3 : 140 mm). Mit den 12 cm^3 PH_3 hatten darnach $78 - 65 = 13 \text{ cm}^3$ BF_3 reagiert, d. h. auf 1 Mol PH_3 kamen 1,1 Mol BF_3 .

Versuch 2: 62 cm^3 BF_3 wurden 10 Minuten lang bei -130° mit 14 cm^3 PH_3 zur Reaktion gebracht. 46 cm^3 BF_3 [$-123,8^\circ$ -Tension 98 mm (BF_3 : 98 mm), $-120,1^\circ$ -Tension 141 mm (BF_3 : 142 mm)] blieben hierbei unangegriffen zurück. Mit den 14 cm^3 PH_3 waren darnach $62 - 46 = 16 \text{ cm}^3$ BF_3 in Reaktion getreten, d. h. auf 1 Mol PH_3 kamen 1,1 Mol BF_3 .

Der in beiden Fällen festgestellte geringe Mehrverbrauch an Borfluorid über das Molekularverhältnis 1:1 hinaus dürfte durch Absorption am Reaktionsprodukt verursacht gewesen sein.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Karlsruher Hochschulvereinigung danken wir für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung der Untersuchung.

¹⁾ E. WIBERG u. W. SÜTTERLIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931), 4.

²⁾ Alle Volumenangaben beziehen sich auf Gase von 0° und 760 mm.

³⁾ Die in Klammern beigefügten BF_3 -Tensionen sind Mittelwerte der aus den Extrapolationsformeln von O. RUFF und von E. POHLAND (vgl. Anm. 4 S. 271) berechneten Zahlen.

Karlsruhe, Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Oktober 1935.

Magnetochemische Untersuchungen. XIX.¹⁾**Das magnetische Verhalten der Kaliumpolyoxyde und -polysulfide**

Von WILHELM KLEMM und HEINRICH SODOMANN

Mit einer Figur im Text

I. Kaliumtetroxyd

Vor einiger Zeit hat E. W. NEUMANN²⁾ festgestellt, daß K_2O_4 paramagnetisch ist. Diese Untersuchung wurde auf Anregung von L. PAULING durchgeführt, der vermutete, daß dem Kaliumperoxyd nicht die Formel K_2O_4 , sondern KO_2 zukäme, d. h. daß nicht O_4^{2-} -Ionen, sondern O_2^{1-} -Ionen vorliegen. Da ein O_2^{1-} -Ion eine ungerade Elektronenzahl besitzt, sollte es einen Paramagnetismus von 1,73 Magnetonen zeigen. E. W. NEUMANN fand in der Tat einen Paramagnetismus, der ungefähr die von der Theorie verlangte Größe hat, und schloß daraus, daß tatsächlich KO_2 vorliegt.

Wegen der allgemeinen Bedeutung dieses Ergebnisses schien uns eine Nachprüfung wünschenswert. Denn unseres Erachtens liegt die Frage theoretisch keineswegs so klar, daß man aus einer Messung an nur einem, noch dazu analytisch nicht ganz einwandfreiem Präparat (NEUMANN fand 1,8% Kalium mehr als der Theorie entspricht) bei einer einzigen Temperatur einen so entscheidenden Schluß ziehen darf. Der Verfasser scheint übersehen zu haben, daß auch für ein O_4^{2-} -Ion Paramagnetismus durchaus möglich ist und daß man prüfen muß, ob sein Befund nicht auch mit dieser Annahme verträglich ist. Ein O_4^{2-} -Ion kann man sich ja so aufgebaut denken, daß ein O_2 -Molekül durch Polarisationskräfte an ein O_2^{2-} -Ion angelagert ist. Wenn sich dabei der Elektronenzustand des O_2 -Moleküls nicht wesentlich ändert, so sollte man den Paramagnetismus des freien O_2 -Moleküls im K_2O_4 wiederfinden. Es ist daher zu überlegen, ob magnetisch zwischen den beiden Möglichkeiten: 1. O_2^{1-} -Ion und 2. $O_2 \cdot O_2^{2-}$ -Ion überhaupt

¹⁾ XVIII: vgl. L. KLEMM u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **225** (1935), 258.

²⁾ E. W. NEUMANN, Journ. Chem. Phys. **2** (1934), 31.

ein Unterschied zu erwarten ist. Für den ersten Fall sollte man, falls das O_2^{1-} -Ion sich in einem Σ -Zustand befindet, d. h. also kein Bahnmoment besitzt, einen Magnetismus von 1,73 Magnetonen erwarten, d. h. eine Molekularsuszeptibilität von $+1270 \cdot 10^{-6}$ bei Zimmertemperatur. Andererseits besitzt das O_2 -Molekül ein Moment von 2,83 Magnetonen entsprechend einer Molekularsuszeptibilität von $+3390 \cdot 10^{-6}$ bei Zimmertemperatur. Dieser Wert wäre zu vergleichen mit $2 \cdot 1270 \cdot 10^{-6} = 2540 \cdot 10^{-6}$, da ja K_2O_4 das doppelte Molekulargewicht von KO_2 besitzt.

Wie man sieht, ist der Unterschied nicht sehr groß, so daß es von vornherein unwahrscheinlich erscheint, daß man auf magnetischem Wege eine sichere Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten treffen kann. Voraussetzung dafür wäre:

1. Die Messungen müssen an einwandfreien Präparaten durchgeführt werden und sicher reproduzierbar sein.

2. Das CURIE'sche Gesetz muß streng erfüllt sein, so daß man kleinen Abweichungen der gefundenen Werte gegenüber einer theoretischen Annahme wirklich Gewicht beimessen darf.

Wir haben daher eine erneute experimentelle Bearbeitung des Problems vorgenommen.

Zunächst wurde das magnetische Verhalten von Natriumsuperoxyd untersucht, um festzustellen, wie sich das O_2^{2-} -Ion verhält. Die benutzten Na_2O_2 -Präparate wurden durch Verbrennen von vakuumdestilliertem Natriummetall im scharf getrockneten Luftstrom dargestellt. Es erwies sich dabei als erforderlich, das Präparat nach Ablauf der ersten stürmischen Reaktion noch etwa 8 Stunden auf 250°C im Sauerstoffstrom zu erhitzen, da sonst der Gehalt an aktivem Sauerstoff sehr hinter der Theorie zurückblieb. Das von uns zur Messung benutzte Präparat war, nach dem Gehalt an aktivem Sauerstoff und Natrium beurteilt, 98% ig. Die Molekularsuszeptibilität ergab sich zu $-24 \cdot 10^6$, während nach den Berechnungen von W. R. ANGUS¹⁾ $-21 \cdot 10^5$ zu erwarten ist. Das O_2^{2-} -Ion verhält sich also magnetisch ganz normal.

Kaliumtetroxyd durch Verbrennen von vakuumdestilliertem Kaliummetall im stark getrockneten Luftstrom und Nachbehandlung im Sauerstoffstrom in reiner Form zu erhalten, gelang uns nicht, obwohl wir die Nachbehandlung im Sauerstoffstrom bei 270°C mehrere Tage durchführten. Wir beurteilten dabei unsere Präparate analytisch auf Grund folgender Bestimmungen: Zunächst wurde der bei der Zersetzung mit H_2O bei Zimmertemperatur entwickelte Sauerstoff gemessen und sofort anschließend der Gehalt der entstandenen Lösung an O_2^{2-} -Ionen durch Titration mit $n/10\text{-KMnO}_4$ -Lösung bestimmt. In einer Sonderprobe wurde der Alkaligehalt durch Titration der Auflösung der Probe in Wasser mit $n/10\text{-HCl}$ bestimmt. Auf Grund dieser Bestimmungen kam den

¹⁾ W. R. ANGUS, Proc. Royal. Soc. A 136 (1932), 579.

besten Präparaten, die wir durch Verbrennung erhielten, etwa folgende Zusammensetzung zu:

~ 90% Tetroxyd; 6–8% K_2O_2 ; 2–4% KOH.

Da sich auf diesem Wege einwandfreie Präparate nicht gewinnen ließen, versuchten wir die Oxydation einer Lösung von Kaliummetall in flüssigem Ammoniak. Nach dieser zuerst von A. JOANNIS¹⁾ beschriebenen Methode hatten CH. A. KRAUS und E. F. PARMENTER²⁾ 98%ige Präparate von Tetroxyd erhalten. Auch bei uns führte diese Methode sofort zum Ziele. Mehrere Präparate von Tetroxyd, die wir auf diesem Wege darstellten, waren 99–100%ig.

Das Ergebnis der magnetischen Messungen an Kaliumtetroxyd ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Präparat ³⁾	$\chi_g \cdot 10^6$ gef.	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$ gef. (ber. für K ₂ O ₄)	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$ korr. ⁴⁾ (ber. für K ₂ O ₄)	Effektives Moment $\mu_{eff.}$ ber. für	
				K ₂ O ₄	KO ₂
20°					
I	22,8	3245	3300	2,80	1,98
II	22,6	3214	3270	2,79	1,97
III	19,5	2771	3200	2,75	1,94
— 78°					
I	33,1	4705	4760	2,74	1,94
II	32,7	4650	4705	2,72	1,92
III	27,8	3960	4550	2,68	1,89
— 183°					
I	65,6	9320	9380	2,60	1,84
II	65,6	9320	9380	2,60	1,84
III	56,6	8054	9200	2,59	1,83

Aus der Tabelle 1 ergibt sich, daß die Werte ausgezeichnet reproduzierbar sind. Selbst das nur 88%ige Präparat III fügt sich, wenn man seinem Mindergehalt an Tetroxyd entsprechend Rechnung trägt, den einwandfreien Präparaten I und II sehr gut an⁵⁾.

¹⁾ A. JOANNIS, Compt. rend. 116 (1893), 1370.

²⁾ CH. A. KRAUS u. E. F. PARMENTER, Journ. Am. chem. Soc. 56, (1934), 2384.

³⁾ Die Präparate I und II sind in flüssigem NH_3 hergestellt und praktisch 100%ig. Präparat III ist durch Verbrennung von Kaliummetall erhalten und nur 88%ig.

⁴⁾ In der Korrektur ist bei Präparat I und II nur der Diamagnetismus enthalten; bei Präparat III ist auch die Abweichung von der theoretischen Zusammensetzung berücksichtigt.

⁵⁾ Diese gute Übereinstimmung zwischen Präparat III und den übrigen Präparaten läßt es als wenig aussichtsreich erscheinen, die Frage nach der Existenz von K_2O_3 auf magnetischem Wege zu prüfen. Es ist ja anzunehmen, daß das Präparat III merkliche Mengen von K_2O_3 enthält, falls dieses überhaupt

Jedoch zeigt Tabelle 1 und Fig. 1, daß das CURIE'sche Gesetz nicht streng erfüllt ist. Damit entfällt eine der Voraussetzungen für eine sichere Entscheidung zwischen den beiden Formeln KO_2 und K_2O_4 .

In Fig. 1 sind die für die beiden Möglichkeiten berechneten effektiven Magnetonzahlen noch einmal zusammengestellt. Man erkennt deutlich, daß die Messungsergebnisse für beide Annahmen etwa gleich gut passen.

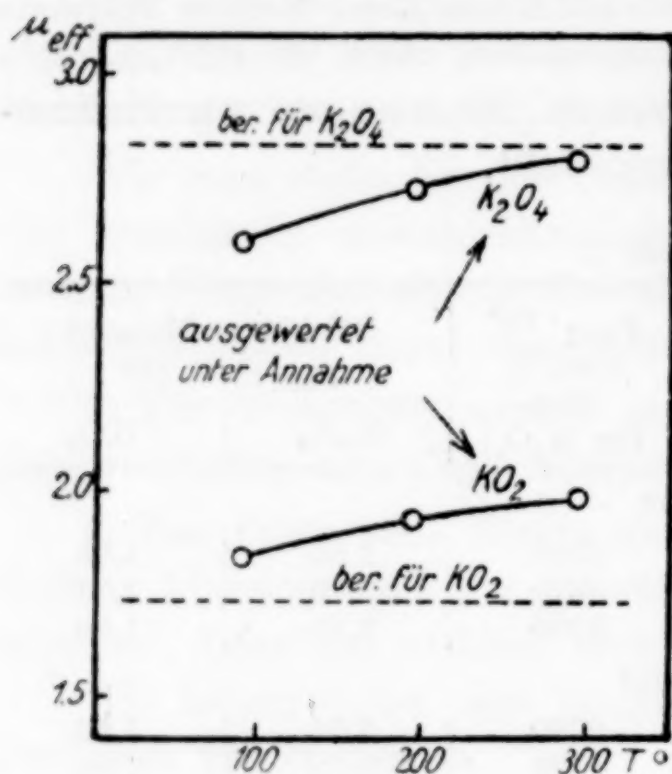


Fig. 1

Es läßt sich darüber hinaus sogar zeigen, daß die Abweichungen der Absolutwerte von den berechneten und ihre Temperaturabhängigkeit für beide Annahmen leicht zu erklären sind.

Für die Annahme KO_2 kann die Abweichung daher rühren, daß das O_2^{1-} -Ion nicht nur ein Spinmoment, sondern auch ein Bahnmoment besitzt, etwa so, wie es bei dem ähnlich gebauten NO -Molekül der Fall ist. Für die Annahme K_2O_4 würden die gefundenen Werte bedeuten, daß durch Polarisierung gebundene Sauerstoffmoleküle bei tiefen Tempe-

raturen einen etwas geringeren Paramagnetismus besitzen als freie O_2 -Moleküle. Dies stimmt damit überein, daß nach Messungen von I. AHARONI und F. SIMON¹⁾ der Paramagnetismus des bei tiefen Temperaturen an Chabasit gebundenen Sauerstoffs ebenfalls etwas kleiner ist als der des gasförmigen O_2 .

Zusammenfassend ergibt sich also, daß es nicht möglich ist, auf magnetischem Wege eine Entscheidung zu treffen, ob dem höchsten Oxyd des Kaliums die Formel KO_2 oder K_2O_4 zukommt. Eine endgültige Klärung dieser Frage wird der röntgenographischen Untersuchung vorbehalten bleiben müssen. So interessant die Entdeckung des Paramagnetismus des Kaliumtetroxyds durch E. W. NEUMANN ist, so sehr muß auf der anderen Seite davor gewarnt werden, aus dieser Feststellung voreilige Schlüsse zu ziehen.

existiert. Da sich aber die Mischungsregel für Präparat III und auch für verschiedene andere Präparate von noch wesentlich geringerem K_2O_4 -Gehalt so gut bewährt, wenn man ein Gemisch von K_2O_2 und K_2O_4 annimmt, so ist zu vermuten, daß ein eventuell vorhandenes K_2O_3 magnetisch keine besonders auffälligen Eigenschaften zeigt, durch die man seine Existenz beweisen könnte.

¹⁾ I. AHARONI u. F. SIMON, Z. phys. Chem. B 4 (1929), 175.

II. Polysulfide

Nach S. M. NAUDÉ und A. CHRISTY¹⁾ besitzt das S₂-Molekül das gleiche magnetische Moment wie das O₂-Molekül. Es schien daher nicht unmöglich, daß man auch bei Alkalipolysulfiden paramagnetische Vertreter finden würde. Wir stellten uns daher Präparate von K₂S, K₂S₂, K₂S₃, K₂S₄ und K₂S₅ her und bestimmten ihre magnetische Suszeptibilität bei Zimmertemperatur und – 183°C.

Kaliumsulfid K₂S wurde durch Einwirkung von sorgfältig gereinigtem Schwefel auf eine Lösung von Kaliummetall in flüssigem Ammoniak hergestellt²⁾. Das dazu benutzte Kalium war im Vakuum destilliert. Um die Bildung von Polysulfiden zu verhindern, wurden die Mengenverhältnisse so gewählt, daß ein kleiner Kaliumüberschuß vorhanden war. Die Reaktion wurde in einer mit einer Jenaer Glasfritte versehenen Apparatur durchgeführt, bei der es möglich war, das flüssige Ammoniak mit dem Alkalimetallüberschuß abzufiltrieren und das Rohprodukt mit flüssigem Ammoniak nachzuwaschen. Die Analyse der so erhaltenen Präparate (Superoxydaufschluß) ergab Schwefelwerte, die gut mit den theoretischen übereinstimmten (gef. 28,8; 29,0% S, ber. 29,06%).

Zur Darstellung der Polysulfide wurden abgewogene Mengen so gewonnener K₂S-Präparate unter sorgfältigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in Röhrchen gefüllt, an die die Meßröhrchen für die magnetische Messung angeschmolzen waren, und dann die berechnete Menge Schwefel hinzugegeben. Die Röhrchen wurden evakuiert, zugeschmolzen und in einem elektrischen Ofen eine halbe Stunde auf 500°C erhitzt. Während dieser Synthese waren die Meßröhrchen nach oben gerichtet; die entstehende Schmelze konnte daher nicht in sie hineinfließen. Nach dem Erkalten wurden die Röhrchen umgedreht, so daß die Meßröhrchen nach unten zu stehen kamen, und das Präparat erneut geschmolzen, wobei sich die Meßröhrchen füllten. Dabei achtete man darauf, daß die Substanz in den Röhrchen möglichst lunkerfrei erstarrte. Ganz ließ sich dies allerdings nie erreichen. Infolgedessen darf man an die Meßergebnisse keine allzugroßen Genauigkeitsansprüche stellen. Die so vorbereiteten Meßröhrchen wurden dann abgeschmolzen und die Messung durchgeführt.

Die bei Zimmertemperatur erhaltenen Magnetismuswerte zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2

	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$	Δ
K ₂ S	– 0,54	– 60	$\begin{matrix} > 11 \\ > 9 \\ > 9 \\ > 9 \\ > 9 \end{matrix}$
K ₂ S ₂	– 0,50	– 71	
K ₂ S ₃	– 0,46	– 80	
K ₂ S ₄	– 0,43	– 89	
K ₂ S ₅	– 0,41	– 98	
	$\pm 0,02$	± 3	

¹⁾ S. M. NAUDÉ u. A. CHRISTY, Phys. Rev. 37 (1931), 490.

²⁾ Über die Darstellung von Sulfiden in verflüssigtem Ammoniak vgl. CH. HUGOT, Ann. chim. phys. [7] 21 (1900), 5; eine moderne Ausführungsform beschreibt F. WEIBKE, Diplomarbeit Hannover 1928.

Es ergibt sich daraus, daß ein paramagnetischer Vertreter in dieser Reihe nicht vorkommt. K_2S_4 verhält sich also magnetisch anders als das Tetroxyd. Die Formulierung KS_2 ist hier sicher auszuschließen. Daß der auch für ein S_4^{2-} -Ion zu erwartende Paramagnetismus nicht vorhanden ist, kann verschiedene Gründe haben. Einmal kann der Aufbau der Polysulfide überhaupt anders sein als der der Polyoxyde. Es kann aber auch darin begründet sein, daß das S_2 -Molekül durch die polarisierende Wirkung des S_2^{2-} -Ions stärker verändert wird als das O_2 -Molekül in K_2O_4 durch das O_2^{2-} -Ion und daß das S_2 -Molekül daher in einen anderen Elektronenzustand übergegangen ist.

Das Fehlen von paramagnetischen Erscheinungen bei den Kalium-Polysulfiden wird auch dadurch bestätigt, daß die bei der Temperatur der flüssigen Luft gefundenen Werte sich nicht nennenswert von den Zimmertemperaturwerten unterscheiden. Der Diamagnetismus ist bei -183° durchweg eine Kleinigkeit größer. Die Unterschiede liegen aber kaum außerhalb der in Tabelle 2 angegebenen Fehlergrenzen. Nur K_2S_3 verhält sich bei tiefen Temperaturen anders. Hierauf werden wir im Absatz III zurückkommen.

Vergleicht man die Absolutwerte des Diamagnetismus mit theoretisch berechneten Werten, so ergibt sich für K_2S eine befriedigende Übereinstimmung mit den von ANGUS berechneten Ionendiamagnetismuswerten. Hiernach wäre $\chi_{\text{Mol}} = -59 \cdot 10^{-6}$ zu erwarten, während wir $-60 \cdot 10^{-6}$ gefunden haben. Dagegen ist der Zuwachs des Diamagnetismus, der durch das Hinzukommen von je einem S-Atom in den Polysulfiden bedingt ist, kleiner als man es bei additivem Verhalten erwarten sollte. Wie Tabelle 2 zeigt, macht dieser Zuwachs pro S-Atom etwa $-10 \cdot 10^{-6}$ aus, während der atomare Diamagnetismus des elementaren Schwefels $-15 \cdot 10^{-6}$ beträgt¹⁾. Es findet also in den Polysulfiden eine ziemlich erhebliche Verminderung des Diamagnetismus statt.

Die Erscheinung, daß der Diamagnetismus von Polyverbindungen kleiner ist als der Additivität entspricht, scheint allgemein zu sein. So ergibt z. B. eine Untersuchung von F. W. GRAY und J. DAKERS²⁾ für die Halogenatome in verschiedenen Tetralkylammoniumpolyhalogeniden folgende Werte für den scheinbaren atomaren Diamagnetismus:

$$\text{Cl} = -13 \cdot 10^{-6}; \quad \text{Br} = -23 \cdot 10^{-6}; \quad \text{J} = -36 \cdot 10^{-6},$$

während die für die Elemente selbst gefundenen Diamagnetismuswerte die folgenden sind:

$$\text{Cl} = -20 \cdot 10^{-6}; \quad \text{Br} = -31 \cdot 10^{-6}; \quad \text{J} = -46 \cdot 10^{-6}.$$

Eine Erklärung für die Abweichung von der Additivität bei den Polysulfiden usw. läßt sich noch nicht geben. Vielleicht liegt ein mit dem Schwefelgehalt

¹⁾ ANGUS berechnet für das neutrale S-Atom einen Diamagnetismus von $-19 \cdot 10^{-6}$. Damit würde die Differenz noch größer.

²⁾ F. W. GRAY u. J. DAKERS, Phil. Mag. (7) 11 (1931), 81.

wachsender temperaturunabhängiger Paramagnetismus vor, ähnlich wie bei K_2CrO_4 usw. Dafür würde sprechen, daß alle diese Polyverbindungen gefärbt sind. Es darf aber auch daran erinnert werden, daß nach W. BILTZ, W. KLEMM, K. MEISEL¹⁾ in derartigen homogenen Komplexen die Raumbeanspruchung des komplex angelagerten Liganden oft kleiner ist als dem Atomvolumen entspricht; es könnte daher die gefundene Abnahme des Diamagnetismus auch mit einer Kontraktion der Schwefelatome zusammenhängen.

III. Notiz über das magnetische Verhalten von K_2S_3 bei tiefen Temperaturen

Während K_2S , K_2S_2 , K_2S_4 und K_2S_5 bei tiefen Temperaturen im magnetischen Verhalten keine Besonderheiten zeigten, verhielten sich mehrere K_2S_3 -Präparate, die aus denselben Ausgangsmaterialien und in derselben Weise hergestellt waren wie die übrigen Polysulfide, bei tiefen Temperaturen sehr eigenartig. Sobald man sie zwischen den Polen des stromlosen Elektromagneten auf Temperaturen unter $-50^\circ C$ abkühlte, wurden sie sofort an einem der beiden Magnetpole gezogen. Dieser Effekt trat auch noch auf, wenn sich der unterste Teil des Präparates 10 cm oberhalb des Magneten befand. Ließ man die Temperatur wiederum auf etwa -40° steigen, so verschwand diese Erscheinung und wir fanden wieder Diamagnetismus.

Es ist naheliegend, diese Erscheinung so zu deuten, daß K_2S_3 unterhalb $-50^\circ C$ ferromagnetisch wird, so daß schon der geringe remanente Magnetismus des Magneten genügt, um das Präparat so stark zu magnetisieren, daß es infolge der Inhomogenität des Feldes an die Pole herangezogen wird. Sollte sich diese Auffassung bewahrheiten, so läge im K_2S_3 ein in magnetischer Beziehung höchst bemerkenswerter Stoff vor; denn

1. wäre es sehr auffällig, daß eine nur aus Kalium und Schwefel bestehende Verbindung ferromagnetische Eigenschaften zeigt;
2. läge der damit unseres Wissens bisher noch nicht beobachtete Fall vor, daß ein ferromagnetischer Körper oberhalb seiner CURIE-Temperatur nicht paramagnetisch, sondern diamagnetisch ist.

Das Verhalten des K_2S_3 erschien uns so auffällig, daß wir zunächst an der Richtigkeit unserer Beobachtungen gezweifelt haben. Aber der Effekt trat bei neu hergestellten Präparaten immer wieder auf. Er kann wohl kaum auf eine Verunreinigung zurückgeführt werden, denn

1. sind andere Stoffe, die sich magnetisch so verhalten, nicht bekannt;
2. haben wir die verwendeten Ausgangsmaterialien (Kaliummetall, K_2S und Schwefel) sorgfältig magnetisch untersucht, ohne die geringste Sonderheit zu finden.

¹⁾ Vgl. W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934, S. 329.

Wir haben uns überzeugt, daß dieses eigenartige magnetische Verhalten an eine ganz bestimmte Zusammensetzung geknüpft ist. Präparate der Zusammensetzung $K_2S_{2,7}$ und $K_2S_{3,3}$ zeigten bei tiefen Temperaturen den normalen Diamagnetismus.

Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, die magnetischen Eigenschaften von K_2S_3 und anderen Polysulfiden, Seleniden und Telluriden näher zu untersuchen, und hoffen über das Ergebnis in Kürze berichten zu können.

Die vorliegende Untersuchung wurde durch die Gesellschaft der Freunde der Technischen Hochschule zu Danzig und die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle danken möchten.

Zusammenfassung

1. Es wird gezeigt, daß sich magnetisch eine Entscheidung zwischen den Formeln KO_2 und K_2O_4 nicht treffen läßt.
2. Die Kaliumpolysulfide sind sämtlich diamagnetisch.
3. Es wird auf das eigenartige magnetische Verhalten von K_2S_3 bei tiefen Temperaturen hingewiesen.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Anorganisch-chemisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. November 1935.

Kritische Studien über organische Verbindungen als analytische Reagenzien

IV. Para-Nitrobenzol-azo-Resorcin als Reagens für Magnesium

VON LAIRD NEWELL, NATHAN R. PIKE und JOSEPH B. FICKLEN¹⁾

Die Anwendung organischer Reagenzien zum Nachweis von Metallionen ist in ständigem Zunehmen begriffen und die Veröffentlichungen auf diesem Gebiet betrachten einen Nachweis häufig als spezifisch, wenn die Reaktionen nur z. T. untersucht sind. Der Nachweis von Magnesium mit p-Nitrobenzol-azo-Resorcin wird als spezifisch und sehr empfindlich angegeben²⁾, wenn Kobalt und Nickel nicht vorhanden sind. Es werden jedoch die Grenzen der Empfindlichkeit und der Spezifität nicht behandelt, auch fehlen Mitteilungen über Stoffe, welche störend wirken.

Die p-Nitrobenzol-azo-Resorcin-Magnesiumreaktion ist beschrieben worden von SUITSU und OKUMA³⁾, welche bemerkten, daß Magnesium mit p-Nitrobenzol-azo-Resorcin einen himmelblauen Lack liefert, selbst wenn nur ein Teil in 500 000 Teilen vorhanden ist. EEGRIWE²⁾ schließt, daß in Abwesenheit von Nickel und Kobalt die Reaktion spezifisch sei; sie wird aber auch unempfindlicher in Gegenwart gefärbter Ionen der Gruppe II. RUIGH⁴⁾ beschrieb ein Verfahren zur Behandlung unbekannter Lösungen, das im wesentlichen mit dem hier benutzten übereinstimmt. Die unbekannte Lösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert und tropfenweise mit dem Reagens versetzt, worauf man sie mit Natriumhydroxyd alkalisch macht. RUIGH gibt an, daß die Reaktion bei Gegenwart von Ammoniumsalzen weniger empfindlich wird. Er fügt auch hinzu, daß Nickel und Kobalt einen ähnlichen blauen Lack liefern und so störend wirken können, daß aber nach Entfernung der Schwermetalle als Sulfide die Reaktion spezifisch sei. ENGEL⁵⁾ gibt an, daß die Reaktion in

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

²⁾ E. EEGRIWE, Z. analyt. Chem. **76** (1929), 354.

³⁾ K. SUITSU u. K. OKUMA, Journ. Soc. chem. Ind. (Japan) **29** (1928), 132.

⁴⁾ W. L. RUIGH, Journ. Am. chem. Soc. **51** (1929), 1456.

⁵⁾ E. W. ENGEL, Journ. Am. chem. Soc. **52** (1930), 1812.

Gegenwart von anderen Ionen und Ionenmischungen, die gewöhnlich in der qualitativen Analyse auftreten, spezifisch ist, daß aber Acetate, Tartrate und Ammoniumsalze die Empfindlichkeit der Probe herabsetzen. Seine Arbeitsweise weicht jedoch von der angegebenen sehr ab, indem er die zu untersuchende Lösung vor dem Zusatz des Reagenses mit Natriumhydroxyd alkalisch macht und dann zwischen dem gebildeten Magnesiumlack oder dem Lack eines anderen Metalles Unterschiede im Verhalten beim Auswaschen mit Wasser oder bei Behandlung mit Ammoniak feststellt. STONE¹⁾ berichtete, daß Nickel und Kobalt stören und daß Ammoniumsalze und organische Stoffe die Empfindlichkeit der Reaktion herabsetzen. FEIGL²⁾ erwähnt Cadmium als störendes Kation.

Die vorliegende Untersuchung wurde ausgeführt, um mit Sorgfalt die Empfindlichkeit und das spezifische Verhalten der p-Nitrobenzol-azo-Resorcin-Magnesiumreaktion in Gegenwart der bei der Analyse häufig vorkommenden Ionen festzustellen.

Apparat. Das einfache kolorimetrische Gerät zur Prüfung von Reagenzien ist in einer früheren Mitteilung dieser Reihe³⁾ beschrieben worden.

p-Nitrobenzol-azo-Resorcinreagenz. Eine Lösung des Reagenses wurde hergestellt durch Auflösen von 0,5 g p-Nitrobenzol-azo-Resorcin in 100 cm³ Natriumhydroxydlösung (1%). Die Lösung ist mehrere Monate beständig.

Arbeitsweise. Je 10 cm³ der Lösungen von verschiedenen Ionen wurden mit 6 n-Chlorwasserstoffsäure deutlich sauer gemacht (Lackmus). Die Lösung wurde mit dem Reagens versetzt und dann mit 6 n-NaOH-Lösung deutlich alkalisch gemacht.

Versuchsergebnisse

Vorläufige Versuche zeigten, daß die Reaktion eine Empfindlichkeit für Magnesiumion von $1 \cdot 10^{-4}$ m oder ungefähr 2 Teile in 1000000 Teilen besitzt. Die Farben treten sofort auf und sind ziemlich beständig.

Die Ergebnisse der Reaktionen auf Magnesiumion ($1 \cdot 10^{-4}$ m-Lösung) in Gegenwart verschiedener anderer Ionen sind in Tabelle 1 mitgeteilt; sie zeigen, daß die Reaktion durch viele Stoffe gestört wird.

¹⁾ I. STONE, Science 72 (1930), 322.

²⁾ F. FEIGL, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl. Akad. Verlagsges. m. b. H. Leipzig 1935, S. 262.

³⁾ I. L. NEWELL, J. B. FICKLEN u. L. S. MAXFIELD, Journ. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1 (1935), 26.

Tabelle 1
Prüfung auf Magnesium in Gegenwart von anderen Ionen

Ion	Konzentration <i>M</i>	Ergebnis	Ion	Konzentration <i>M</i>	Ergebnis
Aluminium . .	0,00001	stört	Natrium . . .	0,01	stört nicht
Ammonium . .	0,00001	"	Nickel (II) . .	0,001	stört — grüne Farbe
Antimon (III) .	0,001	"	Quecksilber (I)	0,0001	stört — schwarzer Niederschlag
Antimon (V) .	0,001	"	Quecksilber (II)	0,01	stört — gelber Niederschlag
Arsen (III) . .	0,01	stört nicht	Silber	0,01	stört nicht
Arsen (V) . . .	0,001	stört	Strontium . . .	0,01	" "
Barium	0,01	stört — schwach wolkig	Thallium (I) .	0,01	" "
Beryllium . . .	0,01	stört nicht	Titan	0,00001	stört schwach
Blei	0,001	stört	Uranyl	0,01	stört — Niederschlag
Cadmium	0,0001	stört — hebt die Reaktion auf	Wismut	0,001	stört wenig — wolkig
Caesium	0,01	stört nicht	Zink	0,0001	stört — gelbe Farbe
Calcium	0,001	stört	Zinn (II)	0,001	stört — verhindert Reaktion
Cer.	0,00001	stört — verhindert Reaktion	Zinn (IV)	0,001	" "
Chrom (II) . . .	0,00001	stört — verhindert Reaktion	Acetat	0,01	stört nicht
Chrom (III) . .	0,00001	" "	Chlorid	0,01	" "
Eisen (II) . . .	0,00001	" "	Hypophosphit .	0,01	stört schwach
Eisen (III) . . .	0,00001	" "	Molybdat	0,01	stört nicht
Kalium	0,01	stört nicht	Nitrat	0,01	" "
Kobalt	0,00001	stört — verhindert Reaktion	Nitrit	0,01	" "
Kupfer (I) . . .	0,00001	" "	Phosphat	0,01	stört wenig
Kupfer (II) . . .	0,00001	" "	Selenit	0,01	stört nicht
Lanthan	0,0001	stört	Sulfat	0,01	" "
Lithium	0,01	stört nicht	Sulfid	0,01	" "
Mangan (II) . .	0,00001	stört	Vanadat	0,001	stört — gelbe Farbe

In Spalte 1 der Tabelle sind die verschiedenen geprüften Ionen angegeben; Spalte 2 enthält die Konzentrationen, unterhalb welcher Störung nicht mehr beobachtet wurde. Konzentrationen unterhalb 0,00001 m oder oberhalb 0,01 m wurden nicht untersucht. Spalte 3 enthält die Ergebnisse der Versuche.

Einige der Ionen, welche ernsthafte Störungen veranlassen, sind die folgenden:

Von Gruppe I und II stören am stärksten Hg^+ , Cd^{++} , Cu^+ und Cu^{++} . Alle gewöhnlichen Ionen von Gruppe III wirken störend.

Bei den untersuchten Anionen wurden ernsthafte Störungen nicht bemerkt.

Zusammenfassung

Im Hinblick auf diese Ergebnisse kann der Magnesiumnachweis mit p-Nitrobenzol-azo-Resorcin nicht als spezifisch betrachtet werden. Wegen der Unzulänglichkeit der gewöhnlichen Nachweisreaktionen für Magnesium wird sich trotzdem diese Reaktion als wertvoll erweisen, da sie beachtliche Empfindlichkeit besitzt, und auch als spezifisch betrachtet werden kann, wenn die Ionen der Gruppen I, II und III sowie Ammoniumsalze entfernt worden sind.

Hartford, Conn. (U.S.A.).

Bei der Redaktion eingegangen am 5. November 1935.

Untersuchungen am System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. II.

Von R. NACKEN und R. MOSEBACH

Unsere erste Versuchsreihe über die Einwirkung des Wassers auf das Tricalciumsilikat hatten wir unter dem Gesichtspunkte an- gestellt, zu ermitteln, in welcher Weise sich die Reaktionen zwischen diesen Stoffen bei Zimmertemperatur abspielen. Wir konnten fest- stellen, daß bei Versuchen, die etwa einen Monat dauerten, der Bodenkörper in allen Fällen völlig umgesetzt wurde. Weiter, daß sich für chemisch gleich aufgebaute Systeme mit überraschender Genauigkeit übereinstimmende Werte der Kalklöslichkeit einstellen. Diese Einstellung war abhängig von den absoluten Mengen der reagierenden Stoffe, dagegen unabhängig von den relativen Mengen Wasser und Tricalciumsilikat, so daß wir unsere Resultate durch ein Diagramm darstellen konnten (R. NACKEN 1935; R. NACKEN und R. MOSEBACH 1935). Je nach den Mengen von Wasser, die mit abgewogenen Mengen des Tricalciumsilikats vereinigt werden, konnten immer wieder hydratisierte Bodenkörper von stöchiometrischer Zu- sammensetzung erhalten werden, wobei sich deutlich Stufen heraus- hoben, die den Verhältnissen $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2 : 1$, $3 : 2$ und $1 : 1$ ent- sprachen. Auch war eine, wenn auch nicht so scharfe Abgrenzung des molekularen Verhältnisses für den Wassergehalt nachweisbar, so daß von einem stufenweisen Ersatz des CaO durch H_2O ge- sprochen werden konnte.

In den von uns untersuchten kalkreichen Systemen konnten wir Kieselsäure in der Lösung in bemerkenswerten Mengen nicht nachweisen. Das Fehlen der Kieselsäure veranlaßte uns darauf hinzuweisen (R. NACKEN 1935, S. 10), daß die Kalksilikate phasen- theoretisch sozusagen Grenzfälle darstellen müssen und daß die Produkte „zunächst nur sehr locker gebundene Verbindungen sind, bei denen unter Umständen sich Reaktionen abspielen können, welche den wahren Gleichgewichtszuständen nicht immer entsprechen dürften“.

Diese Bedenken, ob unser Diagramm im Sinne der Phasenregel zu deuten sei, „wenn auch innerhalb einer begrenzten Versuchsdauer

die neu entstehenden Bodenkörper nicht in einen grobkristallinen Zustand übergehen können“, veranlaßten uns, immer wieder unsere Resultate zu vervollständigen. Leider sind Versuche, größere Mengen der von uns ermittelten Phasen der Bodenkörper in einwandfrei kristalliner Beschaffenheit synthetisch darzustellen, noch nicht erfolgreich gewesen. Wir hatten jedoch seinerzeit sofort Versuche angesetzt, bei denen die Schütteldauer sehr lang währen sollte. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie vorher, nur daß ein Literkolben an Stelle des Schüttelgefäßes von 250 cm³ Inhalt angewandt wurde. Die Temperatur wurde während der Versuchszeit von 9 Monaten durch einen Thermographen kontrolliert. Sie betrug im Mittel 23°C. Zur Kontrolle wurden auch kurzdauernde Versuche angesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Als Ausgangsmaterial wurde die Mischung 1,6160 g 3CaO·SiO₂ + 1000 cm³ H₂O gewählt, weil dieser Punkt noch gerade in das Gebiet 2 (R. NACKEN und R. MOSEBACH 1935, Fig. 1) fällt, in dem sich zunächst neben einer Kalklösung ein Bodenkörper 2CaO·SiO₂·xH₂O bilden sollte. Mit erstaunlicher Genauigkeit trat nach einer Schütteldauer von 30 Tagen ein Kalkgehalt in der Lösung auf, der mit 0,4120 g CaO auf 1000 cm³ Lösung praktisch genau dem Verhältnis CaO : SiO₂ = 2 : 1 im Bodenkörper entspricht. Die früheren Versuche, die im Gegensatz hierzu mit 250 und 500 cm³ Wasser, denen 0,4040 g und 0,8080 g 3CaO·SiO₂ entsprechen, und die 26 und 10 Tage geschüttelt wurden, hatten als Bodenkörper ebenfalls praktisch 2CaO·SiO₂·xH₂O. Es kann hier wohl kaum von einer zufälligen Übereinstimmung gesprochen werden.

Zwei andere Lösungen ebenfalls aus 1,6160 g 3CaO·SiO₂ und 1000 cm³ H₂O zusammengesetzt, wurden 278 Tage lang geschüttelt. Eine der beiden Flaschen wurde dabei die ganze Zeit lang bewegt, während die andere zeitweise aus dem Schüttelapparat herausgenommen und stehen gelassen wurde.

Es zeigte sich nun, daß unsere Annahme der nur relativen Stabilität der Bodenkörper gerechtfertigt ist, denn in beiden Versuchen war mehr Kalk in Lösung gegangen als einem Bodenkörper 2CaO·SiO₂·xH₂O entsprochen hätte. In den Lösungen befanden sich 0,5796 g CaO und 0,5268 g CaO auf 1000 cm³ Wasser. Berechnet man daraus die Zusammensetzung der Bodenkörper, so ergeben sich 3,10 CaO : 2SiO₂ und 3,36 CaO : 2SiO₂. An sich ist es nicht verwunderlich, daß die nur zeitweise durchgeschüttelte Lösung weniger Kalk enthält, weil die Berührung des Bodenkörpers nur mit

Tabelle 1
Löslichkeitsversuche mit Ca₃SiO₅ und H₂O bei verschiedenen langer Schütteldauer und Zimmertemperatur von 23° ± 1° C

Substanzmengen der Versuche	Substanzmengen auf 1000 g H ₂ O	Schüttel- dauer in Tagen	Gelöste Menge CaO in g auf 1 Liter Lösung	Berechnete Zusammensetzung des Bodenkörpers	Direkte Analyse des Bodenkörpers
250 cm ³ H ₂ O + 0,4040 g Ca ₃ SiO ₅	1,6160 g Ca ₃ SiO ₅ = 1,1912 g CaO + 0,4248 g SiO ₂	26	0,1090 auf 250 cm ³	1,90 CaO · SiO ₂ ¹⁾	1,96 CaO · SiO ₂ ¹⁾
500 cm ³ H ₂ O + 0,8080 g Ca ₃ SiO ₅	1,6160 g Ca ₃ SiO ₅	10	0,0436 auf 100 cm ³	1,90 CaO · SiO ₂	
1000 cm ³ H ₂ O + 1,6170 g Ca ₃ SiO ₅	1,6170 g Ca ₃ SiO ₅	3	0,0358 auf 100 cm ³	2,10 CaO · SiO ₂	2,10 CaO · SiO ₂
1000 cm ³ H ₂ O + 1,6160 g Ca ₃ SiO ₅	1,6160 g Ca ₃ SiO ₅	30	0,0824 auf 200 cm ³	1,97 CaO · SiO ₂	
1000 cm ³ H ₂ O + 1,6160 g Ca ₃ SiO ₅	1,6160 g Ca ₃ SiO ₅	278	0,0580 auf 100 cm ³	3,10 CaO · 2 SiO ₂	dauernd geschüttelt
1000 cm ³ H ₂ O + 1,6160 g Ca ₃ SiO ₅	1,6160 g Ca ₃ SiO ₅	278	0,0527 auf 100 cm ³	3,36 CaO · 2 SiO ₂	nur zeitweise geschüttelt

¹⁾ Zur chemischen Formel der Bodenkörper gehörte · x H₂O hinzu, auf dessen Bestimmung jedoch vorläufig verzichtet wurde.

einem Teil der Lösung während der Ruhezeit erfolgt und daher die Reaktion sich langsamer abspielen muß.

Wir teilen diese Untersuchungen als Ergänzung unserer früheren Resultate schon jetzt mit. Aus denselben weitgehende Schlüsse zu ziehen, möchten wir aber unterlassen, da neue umfangreichere Versuche angesetzt sind, deren Resultate allerdings erst in einem Jahr zu erwarten sein werden. Weil bei solch langdauernden Versuchen die Bestandteile des Glases eine Rolle spielen könnten, haben wir diesmal Kieselglasgefäße gewählt, um nach Möglichkeit Fehlerquellen auszuschalten.

Wenn wir auf dieses letzte Ergebnis hin noch einmal unsere früheren Versuche betrachten, so haben sich für die innerhalb eines Monats erhaltenen Zahlenwerte Änderungen nicht ergeben. Wir können somit die Bodenkörper als relativ stabile Entkalkungsstufen ansprechen, die in gewisser Weise ein Analogon zu Entwässerungsvorgängen von Hydraten darstellen, bei denen ebenfalls ein stufenweiser Abbau erfolgen kann.

Vorliegende Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in Berlin unterstützt. Die Verfasser möchten dem Präsidenten der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Herrn Prof. Dr. J. Stark, ihren herzlichsten Dank aussprechen.

Literatur

- NACKEN, R., Über die Einwirkung von Wasser auf das Tricalciumsilikat ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Zement 24, Nr. 13, 14, Berlin 1935.
NACKEN, R. u. MOSEBACH, R., Untersuchungen am System $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Z. anorg. u. allg. Chem. 223, H. 2 S. 161—173. Leipzig 1935.

Frankfurt a. M., Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. November 1935.

Untersuchungen am System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$

Von R. NACKEN und R. MOSEBACH

Mit einer Figur im Text

Vor kurzem berichteten wir über die Einwirkung von Wasser auf das Tricalciumsilikat $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Es wurde gefunden, daß abgewogene Mengen des Silikats mit abgemessenen Mengen Wassers versetzt und eine begrenzte Zeitdauer intensiv durchgeschüttelt, an die Lösung CaO in der Weise abgeben, daß eine Abhängigkeit der Löslichkeitszahl des CaO von den angewandten Mengen der Ausgangsstoffe bestand. Trotz der Unlöslichkeit des einen Bestandteils, der Kieselsäure, konnten innerhalb der Versuchsdauer von etwa einem Monat bestimmte Zustände erreicht werden, welche die Vermutung nahe legen, daß bei einer solchen hydrolytischen Zersetzung schließlich ein Endzustand erhalten wird, der von der Konzentration des Anfangszustandes abhängig ist. Ob diese bei der zunächst begrenzten Versuchsdauer erreichten Zustände im Sinne der Phasenregel vollständig heterogene Gleichgewichte sind, kann erst durch länger dauernde Versuchsreihen erwiesen werden.

Es lag daher nahe, in gleicher Weise tonerdehaltige Systeme zu prüfen, weil bei den Calciumaluminaten die kolloiden Eigenschaften nicht so überwiegend in Erscheinung treten, wie bei den Silikaten. Hinzu kommt, daß ein dem Tricalciumsilikat analog zusammengesetztes Tricalciumaluminat $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ existenzfähig ist und in größter Reinheit hergestellt werden kann. Von solchem Material standen uns erhebliche Mengen zur Verfügung, die wir auch diesmal der Freundlichkeit des Herrn Dr. E. HAEGERMANN, Berlin-Karlshorst, verdanken. Die gewichtsanalytische Untersuchung des Tricalciumaluminats ergab das Verhältnis $2,93 \text{ CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; unter dem Mikroskop ist das Präparat einheitlich isotrop mit einem Brechungsindex von 1,710.

Bei den Versuchen, die im folgenden beschrieben werden, leitete uns der Gedanke, eine Untersuchung durchzuführen, bei der wiederum genau abgewogene Mengen nach Möglichkeit voll-

ständig reagieren sollten. Bei diesen Versuchen wurden die gleichen Methoden wie bei den Silikaten angewandt. Um den Einfluß zu ermitteln, den unter Umständen die Bestandteile des Glases der Schüttelgefäße auf die Löslichkeitszahlen ausüben könnten, wurde ein Teil der Lösungen in Gefäßen aus Kieselglas geschüttelt. Es konnte aber ein Unterschied in den Resultaten nicht festgestellt werden, so daß innerhalb der Versuchsdauer von etwa 2 Monaten ein Einfluß der Bestandteile des Jenaer Glases nicht wahrnehmbar ist.

Die zu lösende Frage ist folgende:

Zersetzt sich das Tricalciumaluminat bei der Berührung mit Wasser in gleicher Weise wie das Tricalciumsilikat oder geben Systeme, die in ihrer Bruttozusammensetzung variieren, einen gleichen konstanten Endwert der Löslichkeit für CaO und Al_2O_3 ?

Die Schüttelgefäße wurden so groß gewählt, daß mit Ausnahme einiger Versuche in Glaskolben 250 cm^3 kohlensäurefreien Wassers mit einer abgewogenen Menge des Tricalciumluminates zusammengebracht werden konnten. Nachdem die Lösungen eine bestimmte Zeit bei konstanter Temperatur geschüttelt waren, wurde die Lösung von dem Bodenkörper durch Filtrieren durch einen Filtertiegel unter Vermeidung der Berührung mit Kohlensäure der Luft getrennt. Die Bestimmung der Tonerde erfolgte gewichtsanalytisch durch einfache Fällung mit Ammoniak, die des CaO durch Fällung mit Oxalsäure.

I.

Aus vielen Angaben der Literatur geht hervor, daß Tricalciumaluminat mit Wasser leicht reagiert. Trotzdem wurde eine Schütteldauer von etwa 2 Monaten angewandt. Die Resultate einer Versuchsreihe sind in Tabelle 1 vereinigt. Die Schwankungen der Temperatur haben auf das Resultat einen nur sehr geringfügigen Einfluß. Es ergab sich eine mittlere Löslichkeit von $0,6774\text{ g } 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ in 1000 cm^3 Lösung. Des weiteren zeigt sich eine bemerkenswerte Konstanz im Kalkgehalt sowohl wie im Tonerdegehalt. Die Zusammensetzung des gelösten Anteils entspricht ziemlich genau dem Verhältnis $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$. Hierbei variierte die Menge des ursprünglichen Bodenkörpers von fast 6 g bis $1,3\text{ g}$ auf $1000\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$. Es ist also während dieser Schütteldauer aus dem anhydri-schen Aluminat ein wasserhaltiges Produkt gleicher Zusammensetzung hervorgegangen. Wassergehaltsbestimmungen des Bodenkörpers ergaben Werte, die sehr nahe an 6 Molekülen H_2O liegen. Unter dem Mikroskop erkennt man die Einheitlichkeit des Bodenkörpers. Die Körner

Tabelle 1
Löslichkeit des 3CaO·Al₂O₃ in Wasser bei Systemen variierender Zusammensetzung, langer Schütteldauer und Zimmertemperatur 23° ± 1° C

Einwaage von 3CaO·Al ₂ O ₃ auf 1000 cm ³ H ₂ O in g	Gehalt der Lösung in g an		Zusammen- setzung des gelösten Anteils	Zusammen- setzung des Bodenkörpers (ber.)	Wassergehaltsbestimmung	Löslichkeit des 3CaO·Al ₂ O ₃ auf 1000 cm ³ H ₂ O in g	Schüttel- dauer in Tagen
	Al ₂ O ₃	CaO					
5,9616	0,2608	0,4220	2,95CaO·Al ₂ O ₃	3,01CaO·Al ₂ O ₃ · 6,11H ₂ O	Bei Gesamtwasser: 3,01 CaO·Al ₂ O ₃ ·6,15 H ₂ O Bei 104° C getrocknet: 3,01 CaO·Al ₂ O ₃ ·6,11 H ₂ O	0,6828	54
5,4108	0,2480	0,4168	3,06CaO·Al ₂ O ₃	3CaO·Al ₂ O ₃ · 6,15 H ₂ O	Bei Gesamtwasser: 3 CaO·Al ₂ O ₃ ·6,15 H ₂ O	0,6648	27
4,6332	0,2580	0,4210	2,98CaO·Al ₂ O ₃	3CaO·Al ₂ O ₃ · x H ₂ O		0,6796	55
3,2148	0,2664	0,4200	2,87CaO·Al ₂ O ₃	3,03CaO·Al ₂ O ₃ · 6,25 H ₂ O	Bei Gesamtwasser: 3,03 CaO·Al ₂ O ₃ ·6,32 H ₂ O Bei 104° C getrocknet: 3,03 Ca·Al ₂ O ₃ ·6,25 H ₂ O	0,6864	54
2,4136	0,2584	0,4104	2,90CaO·Al ₂ O ₃	3,04 CaO·Al ₂ O ₃ · x H ₂ O		0,6688	54
1,9840	0,2608	0,4040	2,82CaO·Al ₂ O ₃	3,09CaO·Al ₂ O ₃ · x H ₂ O		0,6648	54
1,6112	0,2736	0,4080	2,72CaO·Al ₂ O ₃	3,23CaO·Al ₂ O ₃ · x H ₂ O		0,6816	54
1,3240	0,2652	0,4128	2,84CaO·Al ₂ O ₃	3,13CaO·Al ₂ O ₃ · x H ₂ O		0,6780	53
0,8056 ¹⁾	0,2248	0,3424	2,77CaO·Al ₂ O ₃			0,5672	54
0,4852 ¹⁾	0,1528	0,2416	2,89CaO·Al ₂ O ₃			0,3944	12
Löslichkeit des 3CaO·Al ₂ O ₃ auf 1000 cm ³ H ₂ O im Mittel:							0,6759

¹⁾ Diese beiden Systeme wurden zur Errechnung des Löslichkeitsmittels nicht herangezogen.

von etwa $2-3\ \mu$ Durchmesser sind optisch isotrop und besitzen eine Lichtbrechung von 1,603 für Na-Licht. Hier und da traten in den Präparaten der Bodenkörper doppeltbrechende Kriställchen auf, deren Menge gegenüber dem isotropen, körnigen Anteil jedoch verschwindend gering war. Auf diese Dinge wird später näher eingegangen werden. Das Ergebnis dieser Versuche ist wohl so zu deuten, daß bei lang dauernden Versuchen das Anhydrid zu einem Tricalciumaluminathexahydrat $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, welches bei konstanter Temperatur eine konstante Löslichkeit besitzt, umgewandelt wird.

II.

Einzelne, kurzdauernde Versuche hatten gezeigt, daß das Tricalciumaluminat in Berührung mit Wasser relativ mehr Kalk in Lösung schickt als dem Verhältnis $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ entspricht. Mit dieser Erscheinung mag wohl das bei dem Ansetzen der Versuche zu beobachtende Verhalten des Tricalciumaluminates zusammenhängen. Das Tricalciumaluminat ballt sich im Augenblick der Berührung mit Wasser zu kleinen Knollen und Klumpen zusammen. Auch beobachtet man in diesem Stadium ein Haften an der Glasoberfläche. Erst nach mehrtägigem Schütteln zerfallen diese Klumpen. Weiter zeigt das in Wasser aufgeschlammte Aluminatpulver während der ersten 2—3 Tage der Versuchsdauer einen seidigen Schimmer, der ebenfalls nach längerem Schütteln verschwindet. Schließlich besteht der Bodenkörper aus einem feinkörnigen Pulver, das sich sehr leicht absetzt. Dieses Klumpen und Zusammenballen kann auf das Ergebnis der kurzdauernden Versuche, namentlich, wenn nur relativ wenig Bodenkörper verwandt wird, einen Einfluß ausüben. Der nach langem Schütteln entstandene Bodenkörper zeigt jedoch nach dem Absetzen auch nach langem Stehen unter Wasser keine hydraulischen Eigenschaften: geringfügiges Schütteln bewirkt seine gleichmäßige Aufschlammung.

Die Zahlen der Tabelle 2 zeigen, wie sich die Lösungen mit der Schütteldauer bei gleichem Anfangszustand verändern. Es ist nach 2 Tagen (so lange etwa sind noch Zusammenballungen des Pulvers zu erkennen) in der Lösung etwa 1 Mol CaO mehr enthalten, als dem Verhältnis $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 3:1$ entspricht. Auch der Gesamtgehalt an beiden Bestandteilen mit 0,7424 g auf 1000 cm^3 Lösung ist erheblich größer als bei längerer Schütteldauer. Die Analyse zeigt, daß der Tonerdegehalt mit 0,2376 g auf 1000 cm^3 Lösung niedriger ist als dem Endzustand entspricht, dagegen der

Tabelle 2

Löslichkeit des $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ bei kurzer Schütteldauer bei Zimmertemperatur von $23^\circ \pm 1^\circ \text{C}$

Einwaage von $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ auf $1000\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$ in g	Schüttel- dauer in Tagen	Gehalt der Lösung in g an		Zusammen- setzung des gelösten Anteils	Menge des ge- lösten Anteils in g
		Al_2O_3	CaO		
1,6120	2	0,2376	0,5048	$3,87\text{ CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	0,7424
1,6100	3	0,2352	0,4928	$3,82\text{ CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	0,7280
1,6136	5	0,2504	0,5288	$3,85\text{ CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	0,7792
1,6100	15	0,2672	0,4496	$3,07\text{ CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	0,7168
2,7080	8	0,2808	0,4680	$3,02\text{ CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	0,7488
5,4092	7	0,2608	0,4552	$3,18\text{ CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	0,7160
5,4108	27	0,2480	0,4168	$3,06\text{ CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	0,6648

Kalkgehalt mit 0,5048 g CaO auf 1000 cm^3 Lösung etwa 20% höher. Auch noch nach einer drei- bis fünftägigen Schütteldauer sind die Löslichkeitszahlen dieselben, während nach einer Versuchsdauer von 15 Tagen zwar noch eine höhere Gesamtlöslichkeit von 0,7168 g auf 1000 cm^3 Lösung da ist, jedoch das Verhältnis $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ im gelösten Anteil fast den Wert 3:1 erreicht hat. Wie die Tabelle 1 zeigt, treten die Endzahlen der Löslichkeit mit 0,6774 g $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ auf 1000 cm^3 nach einer Schüttelzeit von 54 Tagen auf.

Bei den Versuchen war des weiteren bemerkenswert, daß die Erreichung des Endzustandes um so schneller erfolgt, je mehr Bodenkörper im Verhältnis zum Wasser genommen wurde. Darauf weisen die Versuche hin, die mit einer Einwaage von 5,4902 g und 2,7080 g $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ auf $1000\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$ angesetzt wurden.

III.

Betrachtet man die Löslichkeitszahlen kritisch, so kann man sich des Eindrucks nicht erwehren, daß die Schärfe der Resultate nicht so groß ist wie bei Löslichkeitsversuchen kristalloider Substanzen. Besonders wenn man nur sehr wenig Bodenkörper wählt, der sich eigentlich größtenteils oder vollständig lösen müßte, wie in den Versuchen mit 0,8056 g und 0,4852 g $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ auf $1000\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$ in Tabelle 1 der Fall ist, so sind die Resultate besonders unbefriedigend. Es hängt dies wohl mit der Neigung der Aluminate zusammen, in Berührung mit Wasser kolloidale Phasen zu bilden. Sobald dies aber der Fall ist, treten neben molekularen Reaktionen, die zur Bildung von neuen Verbindungen führen, Diffusions-

vorgänge in den kolloiden Medien auf, wodurch eine Störung des Reaktionsablaufes bedingt ist, die unter Umständen zu Zwischenprodukten führt, die nicht Bestandteile des vollständigen Gleichgewichtes sind. Wenn etwa die Bildungsgeschwindigkeit der stabilen Phase gering ist, so können durch Diffusion einzelne Bestandteile fortgeführt werden, ohne daß eine Vereinigung eintritt; in diesem Sinne mag ein Beispiel die Vorgänge erläutern.

Gibt man wasserfreies Tricalciumaluminat zu Wasser, so tritt zunächst in den äußeren Schichten der Körner eine Hydrolyse ein, die allmählich immer mehr die weiter innen gelegenen Teile ergreift. Findet die Umlagerung zu einem kristallisierten Calciumaluminat nur träge statt, so vermag aus der primär gebildeten gelartigen Substanz das CaO herauszudiffundieren, und da unter dem Einfluß des CaO auch die Tonerde in Wasser löslich ist, mag auch ein Teil dieser Substanz in die Lösung übergehen. In dem Maße, wie die Hydratation fortschreitet, wird durch Diffusion CaO in Lösung gehen, ohne daß sich notwendigerweise in den Gelhäutchen, die vielleicht aus einem Tonerde- oder Calciumaluminathydrogel bestehen, ein kristallisiertes Calciumaluminathydrat bildet. In der das Körnchen unmittelbar umgebenden Lösung kann so das Verhältnis von CaO zu Al_2O_3 verschiedene Werte annehmen, im allgemeinen wird ein höherer CaO-Gehalt vorhanden sein als der kongruenten Löslichkeit entspräche. Werden solche Systeme intensiv durchgerührt, so wird sich in unmittelbarer Nachbarschaft der Teilchen nicht viel ändern, die Konzentration der Flüssigkeit in der Nähe der Teilchen wird solange sinken, bis die Sättigung der Gesamtlösung erreicht ist. Im allgemeinen wird man wegen der kolloiden Eigenschaften solcher Lösungen solange eine Übersättigung beobachten, als die Bodenkörper nicht in den kristallisierten Zustand übergegangen sind. Lang andauernde Schüttelversuche ergeben erst dann gleiche Resultate, wenn sich der Bodenkörper mit den herausdiffundierten und gelösten Bestandteilen in eine kristalline Phase umgewandelt hat.

Werden Hydratationsversuche ohne Durchrühren oder Schütteln der Systeme durchgeführt, wie dies der Fall ist, wenn man Körnerpräparate mit Wasser versetzt und sich selbst überläßt, dann werden die Diffusionsvorgänge überwiegen, und es kann zu Neubildungen außerhalb des Kornes kommen, welche nicht den Endzuständen der Rührversuche zu entsprechen brauchen. Es ist durchaus möglich, daß sich aus den bei der Diffusion entstehenden übersättigten Lösungen Hydrate ausscheiden, in denen das Verhältnis $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$

ein anderes ist als dem Ausgangsmaterial entspricht, selbst wenn dieses, wie $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, imstande ist, durch Wasseraufnahme ein Tricalciumaluminathydrat zu bilden. Da auch bei intensivstem Durchrühren ein Einfluß beider Erscheinungen bleiben dürfte, wird der stabile Endzustand sehr schwer zu erreichen sein. Es sind daher die geringfügigen Mengen doppelbrechender Substanzen, die bei der mikroskopischen Prüfung des Bodenkörpers neben dem isotropen $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fast immer zu beobachten sind, auf solche primären Reaktionsgebilde zurückzuführen. Eigentlich sollten alle diese Gebilde im Laufe der Zeit verschwinden und dem $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Platz machen. Es ist aber kaum anzunehmen, daß wasserhaltige Tonerde oder kalkarme Aluminathydrate wieder völlig in die Reaktion mit der Lösung einbezogen werden, jedenfalls nicht in den Zeiträumen, mit welchen man in Laboratorien gewöhnlich arbeitet. Um so weniger ist das der Fall, wenn die Systeme nicht durchgerührt werden, wie bei mikroskopischen, nur befeuchteten Pulverpräparaten. Hier ist Gelegenheit zur Bildung solcher Zwischenprodukte immer gegeben, zumal gerade Calciumaluminathydrate der verschiedensten Zusammensetzungen, wie es die Arbeiten von G. BERGER (1933), C. W. MYLIUS (1933), L. FORSÉN (1933) und G. ASSARSSON (1935) zeigen, unter Umständen erhebliche Tendenz zum Kristallisieren besitzen.

IV.

Von T. THORVALDSON, N. S. GRACE und V. VIGFUSSON (1929, S. 203) ist eine Löslichkeitsbestimmung des $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Wasser angegeben, die in vergoldeten Gefäßen bei 21°C ausgeführt wurde. Sie finden, daß sich 0,0246 g bei 21°C und 0,0268 g bei 40°C lösen, und zwar bezogen auf das Tricalciumaluminat $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ in 100 cm^3 Lösung. Zwischen diesen und unseren Werten ist ein erheblicher Unterschied¹⁾. Bedauerlicherweise ist bei THORVALDSON und Mitarbeitern nur angegeben, daß bemerkenswerte Übersättigungen auftreten und daß das Gleichgewicht sich sehr langsam einstellt. Über die Korngröße teilt er nichts mit, jedoch habe er das feinste Material von dem sonst kristallinen Bodenkörper abgeschlämmt. Die Zeitdauer der Versuche läßt sich aus den Arbeiten ebenfalls nicht entnehmen. Die Abweichungen sind so erheblich — nach T. THORVALDSON und Mitarbeitern 0,2460 g $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ auf $1000\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$ gegen 0,6774 g $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ auf $1000\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$ bei uns — daß es schwierig ist, bei uns Übersättigungen anzunehmen,

¹⁾ Vgl. auch G. ASSARSSON 1931.

um unseren hohen Wert zu erklären. Auffallend ist aber, daß der von uns für die Tonerde allein gefundene Wert sehr gut mit der Zahl THORVALDSON'S übereinstimmt, so daß man die Vermutung aussprechen könnte, daß sich ein Irrtum in die Angaben von T. THORVALDSON und Mitarbeitern eingeschlichen habe.

Diese Angaben veranlaßten uns, unsere Ergebnisse mehrfach zu überprüfen. Nach dem mikroskopischen Befund des Bodenkörpers bei unseren Versuchen ist eine Übersättigung nicht anzunehmen, da die Korngröße desselben mit $3\text{--}5\mu$ Durchmesser über der Grenze liegt, bei der ein wesentlicher Einfluß dieser Art ausgeübt wird. Da die Körner den Brechungsquotienten $n_D = 1,603 \pm 0,001$ aufweisen, besteht er aus kristallisiertem $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, wenn auch kristallographische Formen nicht zu beobachten sind.

Da Übersättigungen durch längeres Digerieren oder Schütteln bei erhöhter Temperatur im allgemeinen beseitigt werden können, wurden einige Versuche dieser Art durchgeführt, zumal vorhergehende Trocknungsversuche des hydratisierten Bodenkörpers gezeigt hatten, daß das Tricalciumaluminathexahydrat mindestens bis 105°C beständig ist. Wir erhielten folgende Resultate:

Ein System von $5,4120\text{ g } 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ in $1000\text{ cm}^3 \text{H}_2\text{O}$ wurde bei 24°C in einem Kieselglasgefäß 24 Tage lang geschüttelt und anschließend bei 80°C 3 Tage lang in dauernder Drehbewegung gehalten. Danach wurde die Lösung heiß abfiltriert und vom Bodenkörper getrennt. In der Lösung bestand das Verhältnis $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3,02 : 1$, während eine Wassergehaltsbestimmung des im Exsikkator bei Zimmertemperatur getrockneten Bodenkörpers das Verhältnis $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6,10\text{ H}_2\text{O}$ ergab. Die Menge der gelösten Tonerde betrug aber $0,2120\text{ g}$, diejenige des CaO $0,3512\text{ g}$, zusammen also nur $0,5632\text{ g } 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ auf 1000 cm^3 Lösung.

Ein mit der gleichen Menge Bodenkörper zur gleichen Zeit und bei der gleichen Temperatur ($5,4108\text{ g } 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ auf $1000\text{ cm}^3 \text{H}_2\text{O}$, 24°C) angesetzter Versuch lief ebenfalls 27 Tage, ohne aber während der letzten 3 Tage erhitzt zu werden. Nach der Trennung vom Bodenkörper ergab hier die Lösung wiederum das Verhältnis $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3,06 : 1$ und der Bodenkörper $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6,15\text{ H}_2\text{O}$. Jedoch wurden an Tonerde $0,2480\text{ g}$, an CaO $0,4168\text{ g}$, insgesamt $0,6648\text{ g } 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ auf 1000 cm^3 Wasser gelöst, Zahlen, die den von früheren Versuchen oben angegebenen durchaus entsprechen. Bei der Erhitzung von 24°C auf 80°C wird also das Verhältnis $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$ genau beibehalten, jedoch sinkt die Löslichkeit

etwa um 0,1 g auf 1000 cm³ Wasser. Die bei 24°C gefundene größere Löslichkeit könnte auf eine noch bestehende geringe Überlöslichkeit, aber auch auf einen negativen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit zurückgeführt werden.

V.

In dem Konzentrationsdiagramm $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ ist somit ein Punkt festgelegt, der für die Löslichkeit des kristallisierten Tricalciumaluminathexahydrats bei 20°C gilt. Im Falle kongruenter Löslichkeit liegt bei 0,261 g Al_2O_3 und 0,415 g CaO auf 1000 cm³ H_2O der Punkt für die mit diesem Hydrat koexistierenden Lösung. Ob dies ein Scheitelpunkt mit einer zur 310-Linie senkrechten Tangente ist, oder ob er mit einem Punkt einer konstanten Lösung mit $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ beinahe zusammenfällt, müssen weitere Versuche ergeben. Trotzdem sei an der Hand eines schematischen Diagramms Fig. 1 erörtert, wie sich in den verschiedenen Fällen der Kurvenverlauf darstellen muß. Als wohldefinierte Verbindungen sind nach MYLIUS (1933) die Hydrate $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (21 X), $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (31 X) und $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (41 X) bekannt. Im System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ müssen sie bestimmte Existenzfelder haben, deren genaue Aufsuchung zur Zeit in die Wege geleitet ist. Der Entwurf des mutmaßlichen Gleichgewichtsdiagramms geschieht hier hauptsächlich aus dem Grund, um an Hand einer solchen Figur Arbeiten zu erörtern, von denen im Augenblick die von E. P. v. POLHEIM (1935) erscheint, die den gleichen Gegenstand behandelt.

T. THORVALDSON und Mitarbeiter (1929) geben ausdrücklich an, daß sich das Hydrat 316 kongruent löst. Diese Erkenntnis haben wir aus unseren Versuchen ebenfalls gewonnen, unbeschadet zunächst davon, daß die absoluten Löslichkeitswerte abweichen. Diesem Verhalten würde durch einen Kurvenverlauf 1 der Fig. 1 Rechnung getragen: Bei n_1 liegt der Punkt der mit dem Hydrat 316 koexistierenden Lösung als Scheitelpunkt der mit diesem Hydrat im Gleichgewicht stehenden kalkärmeren bzw. kalkreicheren Lösungen der Kurve $n o$.

Verschieben wir die Schnittpunkte n und o , so könnte der Fall eintreten, daß n gerade auf der 310-Linie liegt. Von n wie von o gehen Dreiphasendreiecke aus mit $21\text{X} + 31\text{X} + \text{Lösung } n$ und $31\text{X} + 41\text{X} + \text{Lösung } o$. Bei Fall 2 würde die 310-Linie eine Grenze des Dreiphasengebietes $21\text{X} + 31\text{X} + \text{Lösung } n$ darstellen. Es dürfte auch in diesem Fall durch Hinzubringen von Wasser zu

310 kein Hydrat 21X entstehen, sondern nur 31X, also $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auftreten, jedoch würde die geringste vergrößerte Löslichkeit des Kalkes gegenüber der Tonerde dies Gleichgewicht stören, und es ist kaum zu erwarten, daß das vollständige Gleichgewicht sich wieder einstellt, selbst nicht nach langer Versuchsdauer, sicherlich nicht, wenn die Lösungen sich selbst überlassen und nicht gründlich durchgeschüttelt werden.

Schließlich könnte der Kurvenverlauf dem Fall 3 entsprechen. Hierbei ist das Tricalciumaluminathexahydrat in jedem Fall in Be-

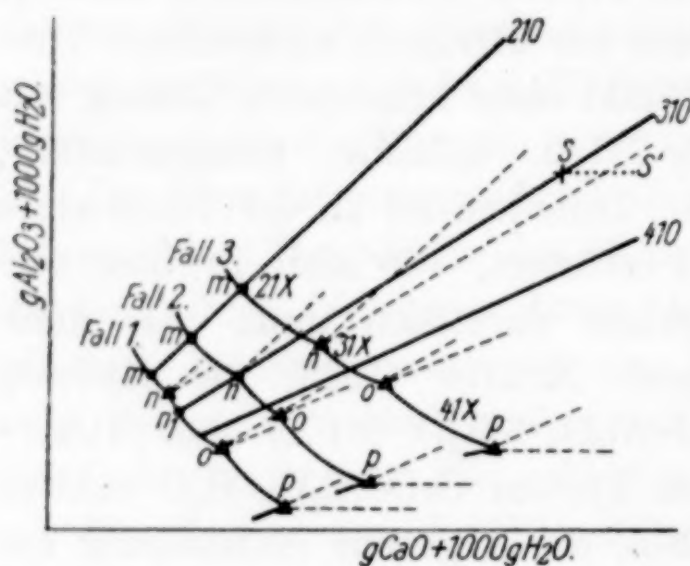


Fig. 1. Schematische Darstellung des isothermen Löslichkeitsdiagramms für verschiedene Fälle der kongruenten (1 und 2) und inkongruenten (3) Auflösung des Tricalciumaluminats. Es bedeutet 31X $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ usw.

rührung mit Wasser inkongruent löslich. Würde man das anhydrische Tricalciumaluminat mit Wasser zusammenbringen, so daß das Mengenverhältnis dem Punkt *s* entspräche, so zerfällt alles $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ unter Bildung von 31X und 21X neben der konstanten Lösung *n*. In keinem Fall dürfte sich, auch nach langer Schütteldauer, diese Paragenese verändern. In sehr verdünnten Lösungen erst tritt nur 21X auf, wenn solche Systeme im Zweiphasengebiet 21X + Lösung (*m* bis *n*) darstellbar sind. Würde dieser dritte Fall

für das $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ Geltung haben, so müßte sich dieses in Berührung mit Wasser zersetzen. Präparate des Hydrates, die auf dem von T. THORVALDSON angegebenen Weg dargestellt wurden, ließen innerhalb eines Monats eine Veränderung nicht erkennen. 316 kristallisiert regulär in Rhombendodekaedern, Würfeln und Ikositetraedern. Der Brechungsindex der Kristalle mit $n_D = 1,603$ stimmt sehr genau. Da die Zersetzungsprodukte doppeltbrechend sind, so müssen sie im polarisierten Licht unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols sehr deutlich hervortreten, besonders dann, wenn man Zimtöl ($n = 1,602$) zur Einbettung anwendet. Die äußerst wenigen doppeltbrechenden Partikel lassen sich meist als Kalkspat identifizieren. Auch die bei unseren Schüttelversuchen hergestellten Bodenkörper zersetzen sich bei erneuter Berührung mit reinem Wasser nicht.

Aus dem allen dürfte mit großer Sicherheit die Kongruenz der Löslichkeit bei 23°C erkannt sein, so daß schon wohl jetzt der Fall 3 auszuscheiden ist, wodurch die Schlüsse, die E. P. v. POLHEIM (1935) über die Inkongruenz der Lösung des 316 zieht, hinfällig werden. Denn nur in einem solchen Fall (Fall 3 der Figur) läßt sich aus einem System $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ eine konstante Lösung für $21\text{X} + 31\text{X}$ herstellen. Wie unsere Versuche in Tabelle 2 zeigen, wird es ein Zwischenstadium dieser Art geben. Mit 0,529 g CaO auf 1000 cm^3 Lösung in kurzdauernden Versuchen kommen wir dem von v. POLHEIM angegebenen Wert 0,540 g CaO nahe. Dieser Zustand entspricht aber nicht dem wahren Gleichgewicht, dieses stellt sich erst nach längerer Schütteldauer ein unter Aufzehrung der 21X -Verbindung. E. P. v. POLHEIM wendet auf 1000 cm^3 Lösung umgerechnet 6,5 g $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ an, das kommt unserem Versuch mit 5,9616 g CaO auf 1000 cm^3 Wasser nahe. Hierbei ergab sich sehr genau nach 54 Tagen für die Lösung das Verhältnis $3\text{CaO} : 1\text{Al}_2\text{O}_3$, die Wasserbestimmung des Bodenkörpers, bei 104°C getrocknet, 6,11 H_2O . Der Bodenkörper zeigt unter dem Mikroskop sehr wenige doppeltbrechende Teilchen, vielmehr lauter isotrope Körner, die häufig unvollkommene Formen eines Ikositetraeders oder Rhombendodekaeders hatten. Warum v. POLHEIM bei 21° keine kongruente Löslichkeit findet, vielmehr neben einem hohen Kalkwert von 0,553 g CaO auf 1000 cm^3 Lösung einen Tonerdewert von nur 0,066 g Al_2O_3 auf 1000 cm^3 gegenüber dem von uns bestimmten 0,2608 g Al_2O_3 auf 1000 cm^3 Lösung, kann von uns nicht erklärt werden, ebenso wenig, warum ein hoher Tonerdewert nach ganz kurzer Schütteldauer von 10 Minuten mit 0,295 g Al_2O_3 auf 1000 cm^3 Lösung schon nach 2 Stunden auf 0,0076 g Al_2O_3 sinkt. Wir fanden in allen Fällen die ganz erheblich höheren Werte für Tonerde. Bemerkt sei noch, daß wir Anzeichen kolloidaler Tonerdeabscheidungen im Bodenkörper nicht beobachteten.

Wenn wir die Ergebnisse v. POLHEIM's für 20°C schon aus diesen Darlegungen heraus nicht als richtig anerkennen können, so finden wir in der Arbeit selbst sogar noch eine Bestätigung für unsere Ansicht, weil bei 37°C auch die von v. POLHEIM angegebenen Löslichkeitswerte für $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eine bei dieser Temperatur bestehende kongruente Löslichkeit ergeben. Es kann natürlich möglich sein, daß sich innerhalb $20\text{--}37^\circ\text{C}$ aus einer inkongruenten eine kongruente Löslichkeit entwickelt, ein sicherer Beweis fehlt aber dafür.

Eine Konsequenz seiner Versuche bei 37°C hat er dabei übersehen: Besteht nämlich diese Löslichkeitskongruenz (Fall 1 in Fig. 1), dann können seine Versuche mit verdünnten Kalklösungen nichts über die konstante Lösung n , seine sogenannte „Di-Tri-Grenze“ aussagen, weil er aus Wasser und Tricalciumaluminatanhydrid allein kein System darstellen kann, das in das entsprechende, von n ausgehende Dreiphasengebiet fällt. Somit kann der Schluß, daß oberhalb 37°C das Dicalciumaluminathydrat nicht mehr bestandfähig sei, nicht gezogen werden.

Wie weit die anderen Folgerungen über das gleichzeitige Instabilwerden des Tetracalciumaluminathydrats bei 37° durch seine Versuche in diesen verschiedenen konzentrierten Kalklösungen mit Recht gezogen werden, können wir erst nach Feststellung der Lage des Punktes o sagen. Nach den Versuchen v. POLHEIM's scheint der Punkt o in der Nähe von p zu liegen. Es dürfte also das Existenzgebiet von 31 X demnach wesentlich ausgedehnter sein als das von 41 X. Seinen Versuchen entsprechend kann er dem Gesamtsystem maximal nur etwa 1,2 g CaO auf 1000 cm³ Wasser hinzufügen. In unserer Darstellung bedeutet das, daß er vom Punkte s ausgehend nach s' hin wandert (zu kalkreicheren Systemen). Es ist sehr wohl möglich, daß s' bei extremer Lage von o (sehr nahe an p und bei 6,5 g Bodenkörper auf 1000 cm³ Wasser) das Dreiphasengebiet Lösung $o + 31 X + 41 X$ nicht erreicht, d. h. also, daß ein Auftreten 41 X unter diesen Umständen gar nicht möglich ist.

G. BERGER (1933) bestätigt, daß das anhydrische Tricalciumaluminat ohne erkennbare Gelbildung sich in Berührung mit H₂O umwandelt, und zwar soll sich merkwürdigerweise nur $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 15,5 \text{H}_2\text{O}$ bilden, wofür er als Beweis allein die Bestimmung des Brechungsindex $n_\omega = 1,539$ heranzieht. Ein solcher Brechungsquotient findet sich jedoch unter den Bestimmungen von MYLIUS nicht, der für dieses Hydrat $n_\omega = 1,533 \pm 0,003$ angibt.

Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, daß das Tricalciumaluminat $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ im Gegensatz zu dem Tricalciumsilikat $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ unter den geschilderten Versuchsbedingungen über noch nicht näher bestimmte Stufen hinweg schließlich kongruent löslich ist, und das Hydrat $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bildet.

Vorliegende Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft in Berlin unterstützt. Die Verfasser möchten dem Präsidenten der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Herrn Prof. Dr. J. STARK, ihren herzlichsten Dank aussprechen.

Literatur

- ASSARSSON, G., Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 402.
ASSARSSON, G., Untersuchungen über Calciumaluminate IV. Z. anorg. u. allg. Chem. **222**, H. 4 (1935), 321—336.
BERGER, G., Beiträge zur Kenntnis des Mono-, Di- und Tricalciumsilikates und des Mono-, Pentatri- und Tricalciumaluminates. Diss. Zürich 1933.
FORSÉN, L., Die Chemie des Portlandzementes in komplexchemischer Darstellung. Zement **22**, Nr. 6—8, Berlin 1933.
MYLIUS, C. R. W., Akademische Abhandlung. Åbo 1933.
NACKEN, R., Über die Einwirkung von Wasser auf das Tricalciumsilikat ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). Zement **24**, Nr. 13, 14. Berlin 1935.
NACKEN, R. u. MOSEBACH, R., Untersuchungen am System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Z. anorg. u. allg. Chem. **223**, H. 2 (1935), 161—173.
POLHEIM, E. P. v., Die hydrolytischen Gleichgewichte der Calciumaluminat-hydrate. Zement **24**, Nr. 41—43. Berlin 1935.
THORVALDSON, T., GRACE, N. S. u. VIGFUSSEN, V. A., Canad. Journ. Res. **1928** **1** (1929), 36, 201.

Frankfurt a. M., Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität.

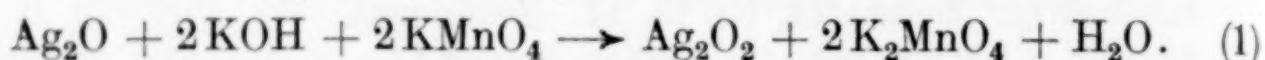
Bei der Redaktion eingegangen am 5. November 1935.

Reaktionen zwischen wäßrigen Lösungen von Silbernitrat, Bleinitrat und Kaliumpermanganat

Von FRANZ JIRSA

I.

BARBIERI¹⁾ hat gefunden, daß zwischen Ag_2O und KMnO_4 in alkalischen Lösungen die umkehrbare Reaktion verläuft:



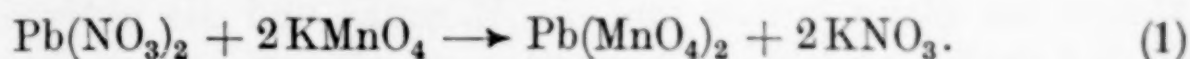
Die Lösungen von AgNO_3 und KMnO_4 wurden gemischt, und der Mischung wurde KOH-Lösung im Überschuß zugegeben. Der Niederschlag wurde über ein Glasfilter filtriert und mit kaltem Wasser solange gewaschen, bis das Filtrat ganz farblos wurde. Das Präparat wurde bei 110° 2 Stunden im elektrischen Trockenschrank und dann 24 Stunden im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet. Es zeigte sich, daß auf diese Weise ganz wasserfreie Präparate entstehen. Der aktive Sauerstoff wurde jodometrisch nach der schon früher vom Verfasser ausgearbeiteten Methode bestimmt²⁾. Zur Bestimmung von Silber und Mangan wurde 1 g abgewogen, in verdünnter HNO_3 gelöst und zur Siedehitze erwärmt. Beim Lösen entsteht eine rosafarbige Lösung von HMnO_4 , so daß die Titration des Mangans mit Oxalsäure ohne weiteres möglich ist. Nach der Titration wurde in der Lösung das Silber als AgCl bestimmt. 14 Versuche ergaben, daß KMnO_4 wirklich Ag_2O zu Ag_2O_2 oxydieren kann und daß Fällungen entstehen, die bis 60% an Ag_2O_2 enthalten. Bestimmte Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Fällungen und den Bedingungen ihrer Zubereitung (Konzentration der Lösungen und Temperatur der Einwirkung) konnten nicht gefunden werden. Es scheint, daß der Gehalt an Ag_2O_2 vom Auswaschen des Niederschlages mit Wasser abhängt, welches das ursprüngliche Gleichgewicht zu ungunsten des Ag_2O_2 verschiebt.

¹⁾ BARBIERI, Atti R. Accad. Lincei (5) 16, II, 72; Chem. Zbl. 1907, II, 1224.

²⁾ FRANZ JIRSA, Z. anorg. u. allg. Chem. 158 (1926), 34.

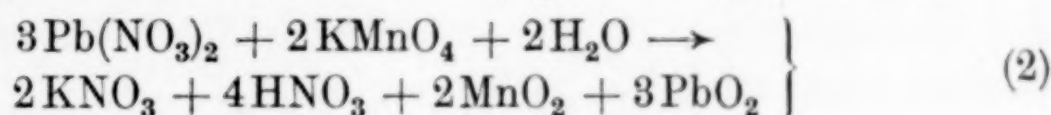
II.

Wenn man die Lösungen von Bleinitrat mit der Lösung von Kaliumpermanganat mischt, so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur keine merkbare Änderung. In der Kälte und in verdünnten Lösungen verläuft nicht die Reaktion:



Vielleicht ist $\text{Pb}(\text{MnO}_4)_2$ im Wasser leicht löslich. Wenn wir aber die Lösungen erwärmen, färben sich die Lösungen braun und schwarz, und aus der Lösung fällt ein schwarzbrauner Niederschlag von Bleidioxyd, der kristallinisch ist und sich gut filtrieren läßt, aber auch nach langem Auswaschen manganhaltig ist. Aus den Lösungen von Bleiacetat fällt schon in der Kälte ein brauner Niederschlag von PbO_2 , aber dieser ist amorph und nur mit großen Schwierigkeiten filtrierbar, so daß diese Reaktion präparativ unbrauchbar ist.

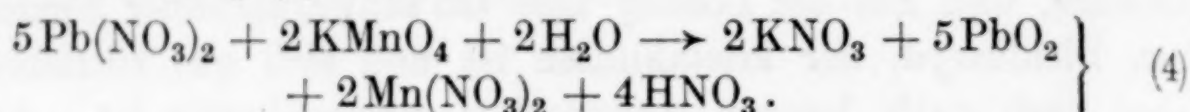
Es wurde untersucht, ob die Reaktion zwischen Bleinitrat und Kaliumpermanganat nach der Gleichung (2) oder (3) verläuft:



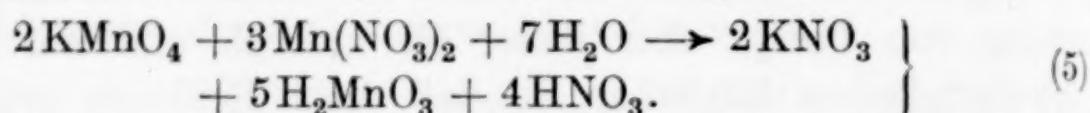
Die Niederschläge wurden durch ein gewogenes Glasfilter filtriert, vielmal mit heißem Wasser ausgewaschen und bei 140–150° im elektrischen Trockenschrank 4 Stunden lang getrocknet. In den Präparaten wurden das Wasser, das Blei, das Mangan und der aktive Sauerstoff festgestellt. Die Analysen haben gezeigt, daß es sich um PbO_2 handelt, welches ein höheres Manganoxyd enthalten muß, da die Menge des aktiven Sauerstoffes größer ist als jene, die der Menge des Bleies entspricht. Wenn man das Mangan auf Mn_2O_3 und das Blei auf PbO_2 umrechnet, stimmt der berechnete und festgestellte aktive Sauerstoff gut überein, so daß die Reaktion nach der Gleichung (3) verläuft. Wenn diese Reaktion quantitativ verlaufen würde, wäre das Produkt von der Zusammensetzung $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}_2$, also 14,16% Mn_2O_3 und 85,83% PbO_2 . In Wirklichkeit enthalten die Präparate stets weniger von PbO_2 und mehr von Mn_2O_3 . Diese Verhältnisse ändern sich, wenn man die Lösungen von vornherein mit HNO_3 ansäuert. Die Reaktion verläuft dann langsam, und die Entfärbung des KMnO_4 ist auch bei langem Kochen nicht zu erzielen. Aus angesäuerten Lösungen entstehen Präparate, welche reich an aktivem Sauerstoff und Mangan sind. Wir könnten ver-

muten, daß die HNO_3 das PbO_2 auslaugt. Auch in verdünnten Lösungen könnte teilweise diese Auslaugung verlaufen, da nach der Gleichung (3) die Lösung sauer reagieren muß. Da $\text{Pb}(\text{NO}_3)_4$ stark hydrolysiert und die Löslichkeit des PbO_2 in HNO_3 ganz gering ist, können wir nur schwer erklären, weshalb in den Präparaten die Menge des Bleies kleiner und des Mangans und des aktiven Sauerstoffes größer ist.

Es scheint, daß die Reaktion zwischen $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und KMnO_4 nach der Gleichung (4) verläuft:



Gleichzeitig aber tritt Oxydation nach Gleichung (5) ein:



Nach VOLHARD und WOLFF¹⁾ bildet sich bei dieser Reaktion nicht MnO_2 , sondern Manganit, je nach den Versuchsbedingungen von veränderlicher Zusammensetzung. HNO_3 drängt die Hydrolyse des Bleinitrats zurück und daher auch die Reaktion (4), und die Niederschläge enthalten mehr von Mn_2O_3 .

Dem Herrn Fabrikanten, Ing. PAUL BÄCHER, der es mir ermöglicht hat, diese Arbeit durchzuführen, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

¹⁾ VOLHARD, Ann. d. Chem. und Pharm. 198, 318; vgl. auch MEINEKE, Rep. analyt. Chem. 3 (1883), 337; 5 (1885), 1; WOLFF, Stahl und Eisen 11 (1891), 377.

Roudnice a. d. Elbe (ČSR), *Laboratorium der Eisenhüttenwerke RUD. BÄCHER.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Oktober 1935.